

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI
“FEDERICO II”



DIPARTIMENTO DI AGRARIA

DOTTORATO DI RICERCA IN: VALORIZZAZIONE E GESTIONE DELLE
RISORSE AGRO-FORESTALI

XXV CICLO

Stabilizzazione della sostanza organica in Andosuoli
campani – il ruolo dei minerali a basso ordine cristallino

Relatore:
Ch.^{ma} Dott.ssa
SIMONA VINGIANI

Candidato:
DR. PIERPAOLO MORETTI

Coordinatore del Dottorato
PROF. GUIDO D'URSO

ANNO ACCADEMICO 20012-20013

Cap. 1: Introduzione	3
1.1 Soil Organic Matter (SOM). Breve sintesi del concetto.....	5
1.1.1 Processi di stabilizzazione della SOM.....	7
1.2 Andosuoli.....	11
1.2.1 La genesi degli Andosuoli: il processo di Andosolizzazione	12
1.2.2 Frazione colloidale	13
1.2.2.1 Imogolite.....	15
1.2.2.2 Allofani.....	15
1.2.2.3 Alloisite	16
1.2.2.4 Ferridrite	16
1.2.2.5 Complessi metallo-humus	16
1.3 Scopo della tesi	17
Cap. 2: Materiali e metodi	18
2.1 Scelta dei siti di indagine.....	19
2.2 Campionamento e analisi dei suoli	20
2.3 Scelta del caso studio	20
2.3 Estrazione della SOM	20
2.3.1 Messa a punto del metodo.....	21
2.4 Protocollo utilizzato per l'estrazione di FPOM, OPOM E MOM	26
2.4.1 Prima fase: estrazione dell'FPOM.....	26
2.4.2 Seconda fase: estrazione dell'OPOM.....	27
2.9.3 Terza fase: Separazione della MOM con liquidi a densità crescenti.....	29
Cap. 3: Risultati e discussione	31
3.1 Analisi morfologiche e principali proprietà chimiche dei suoli analizzati	32
3.1.1 Palma Campania (scheda pedologica paragrafo 3.4.1)	32
3.1.2 Monteforte (scheda pedologica paragrafo 3.4.2)	33
3.1.3 Aremogna (scheda pedologica paragrafo 3.4.3)	34
3.1.4 Villa Vallelonga (scheda pedologica paragrafo 3.4.4)	35
3.1.5 Monte Poro (scheda pedologica paragrafo 3.4.5)	35
3.2 Messa a punto del metodo di estrazione della SOM in Andosuoli campani	37
3.2.1 Scelta della densità per l'estrazione della FPOM:	37
Determinazioni delle % di C e N.....	37
3.2.2 Scelta dell'intensità di sonicazione per l'estrazione dell'OPOM	38
Analisi C e N	38
Granulometria laser: messa a punto del metodo di ridispersione dei campioni sonicati	41
3.2.3 Risultati	45
3.3 Analisi delle frazioni densitometriche separate dai campioni selezionati.....	45
3.3.1 Scelta dei campioni	45
3.3.2 Distribuzione della massa massa del suolo nelle frazioni estratte.....	46
3.3.3 Analisi elementare di C e N - distribuzione del CO nelle frazioni estratte	49
3.3.4 distribuzione degli ITM – analisi chimiche selettive.....	55
3.3.5 Diffrattometria a raggi-X.....	57

3.3.6 Spettroscopia FT-IR	61
3.3.7 Spettroscopia NMR: 29Si e 27Al	69
3.3.7.1 Spettroscopia NMR: 29Si	69
3.3.7.2 Spettroscopia NMR: 27Al.....	72
3.3.7.3 Sintesi NMR: 29Si e 27Al.....	76
3.3.8 Spettroscopia NMR: 13C	76
3.4 Schede pedologiche	86
3.4.1 P1 Palma Campania.....	87
3.4.2 P2 Monteforte Irpino	95
3.4.3 P3 Aremogna.....	98
P4 Villa Vallelonga.....	100
P5 Monte Poro	102
Cap. 4: Conclusioni.....	104
Cap. 5: Bibliografia.....	108

Cap. 1: Introduzione

Negli ultimi anni si è assistito ad una intensificazione di eventi naturali con effetti catastrofici causati dai cambiamenti climatici globali. La comunità scientifica, ha rivolto il proprio sguardo all'aumento delle temperature dovuto all'aumento dell'effetto serra, causato dall'incremento delle emissioni dei gas serra (CO_2 , CH_4 , N_2O , HFCs, PFCs, SF_6). Per far fronte a questo problema, ad oggi, più di 180 paesi nel mondo hanno firmato e ratificato il protocollo di Kyoto. Il trattato prevede l'obbligo, in capo ai Paesi industrializzati, di operare una riduzione delle emissioni di gas serra in una misura non inferiore al 5% rispetto alle emissioni registrate nel 1990 (Protocollo di Kyoto, 1997).

Uno dei gas serra che più concorrono all'aumento dell'effetto serra è la CO_2 . Tra le varie cause di emissione di questa molecola ve ne sono alcune legate direttamente o indirettamente al suolo come i) le lavorazioni eccessive, arature ed erpicature in particolare (Lal et al., 1997), ii) fertilizzazione con letame (Schlesinger, 2000), iii) fertilizzazioni azotate che contribuiscono all'emissione sia di C che di N_2O (Eicher, 1990), iv) la degradazione dei pascoli (Fernandez et al., 2012) e v) l'erosione e desertificazione dei suoli.

Acquisire conoscenze sul pool di carbonio presente nel suolo, sulle dinamiche che ne regolano l'evoluzione, permetterebbe la messa a punto di tecniche di gestione che mirino ad un uso della risorsa suolo oltre che in un'ottica di sostenibilità agronomica anche di sostenibilità ambientale. Un impressionante numero di valutazioni degli stocks di C in vari tipi di suolo è reperibile nella letteratura scientifica degli ultimi decenni (Lal et al., 2004) e un grande sforzo messo in atto a livello europeo ha permesso campionamenti sistematici e la stesura di mappe del contenuto di C nel topsoil (European Commission, 2005). E' stato accertato che il suolo rappresenta la maggiore riserva di C organico del pianeta, circa il doppio del C che è presente in atmosfera e da due a tre volte quello che si trova immagazzinato nella biomassa degli ecosistemi terrestri: le stime quantificano infatti in 1000-1500 Pg (petagrammo 10^{15}) di C gli stock terrestri, contro 760 Pg e 590 Pg, rispettivamente presenti nell'atmosfera e nella biomassa vegetale (Gonzalez-Perez et al., 2004; Lal et al., 2004). Affinché però questi impressionanti stocks di C del suolo contribuiscano a limitare le emissioni di CO_2 in atmosfera in modo duraturo, è importante considerarne la permanenza e, conseguentemente, indagare su quali meccanismi determinino la stabilizzazione della sostanza organica nel comparto suolo (SOM). Nell'ultimo decennio o poco più, si sono moltiplicati i lavori che valutano la stabilità della SOM in funzione del tipo d'uso del suolo e della gestione agronomica o forestale (e.g. Paul et

al.,2002; John et al., 2005; Cerli et al., 2006; 2008; Rumpel et al., 2008) e di caratteristiche stagionali quali piovosità, temperatura, pendenza ed esposizione (Dell'Abate et al., 2002; Krull et al., 2003; Sherrod et al., 2005; Jimenez e Lal, 2006; Meyer et al., 2006). I risultati ottenuti sono contrastanti ed indicano che, se c'è una generale intesa su quali siano i meccanismi di stabilizzazione, la loro importanza relativa può essere variabile in suoli diversi.

1.1 Soil Organic Matter (SOM). Breve sintesi del concetto

Data la multidisciplinarietà degli studi sulla Sostanza Organica del Suolo (SOM=Soil Organic Matter), varie sono state le sue definizioni. Il concetto stesso di SOM, si è evoluto rispetto a quello di humus e modificato nel corso dei secoli in funzione delle conoscenze acquisite e delle teorie scientifiche che da esse scaturivano. Nel 1809 Thaër identifica l'humus (fino ad allora chiamato "mould") come una "particolare porzione costituente della terra" e non "uno strato di terra vegetale" (Thaër, 1809). Inoltre, con il termine humus viene indicata "la sostanza organica finemente suddivisa nel suolo, non vivente, derivante dalla decomposizione di residui vegetali e animali" (Encyclopaedia Britannica, 1990). Questa definizione non identifica quindi la SOM, in quanto non include i residui indecomposti comunemente indicati come "frazione leggera della SOM". In una definizione più generale, concorrono alla composizione della SOM tutti i composti del carbonio tranne gli ossidi, i bicarbonati e i carbonati (Certini e Ugolini 2010). Nel corso del tempo, il concetto di SOM e il ruolo ad essa attribuito non sono più connessi soltanto con il "suolo" ma acquistano importanza a livello di ecosistema. Dal 1940, la SOM si va affermando come un complesso sistema bio-organo-minerale, indicatore fondamentale di qualità e di fertilità degli agro-ecosistemi e, in seguito ai cambiamenti ambientali, come possibile contenitore per il sequestro di C (Manlay et al., 2007).

La composizione della SOM è estremamente variabile. Una classificazione su base fisica e chimica, significativa anche in termini funzionali, distingue sei frazioni: i) biomassa vivente, che comprende tutti gli organismi viventi presenti nel suolo (animali, radici, microrganismi); ii) necromassa, che comprende le spoglie morte poco o moderatamente decomposte sia di origine vegetale che di origine animale; è essenzialmente di origine vegetale perché la biomassa animale, meno abbondante di quella vegetale, si degrada molto più velocemente; iii) le sostanze umiche, che sono i prodotti di una serie di reazioni (in parte ancora sconosciute) che avvengono a carico della biomassa morta fino a cambiarne del tutto la

morfologia e la composizione; sono di colore bruno scuro, non hanno una struttura chimica specifica, hanno una CSC interamente pH-dipendente (che aumenta con l'aumento del pH, avendo un $pC_{50} \approx 3$ Violante), rappresentano fino al 65% della SOM e risultano essere la parte chimicamente più attiva.; iv) la sostanza organica solubile, che comprende tutti i composti organici disciolti nella fase liquida del suolo o potenzialmente solubili; v) il carbone, che deriva da biomassa vegetale coinvolta in incendi che, in condizioni di temperature non elevatissime e in presenza di poco ossigeno, può non essere completamente trasformata in CO_2 e H_2O e andare incontro a profonde modificazioni. Solitamente la carbonatazione implica un marcato arricchimento in C e talvolta in N. Il carbone è la frazione della SOM maggiormente resistente alla decomposizione; vi) i prodotti organici di sintesi, che vengono prodotti dall'uomo e introdotti nel suolo (es. fitofarmaci) (Certini e Ugolini, 2010).

Un tipo di classificazione della SOM prevede la suddivisione in frazione leggera, formata da residui vegetali e animali poco decomposti, frazione pesante, costituita da complessi organo-minerali (Cambardella and Elliot, 1993; Christensen, 1996; Swanston et al., 2005). Ancora, mediante estrazione densitometrica è possibile suddividere la SOM in i) Free Organic Matter (FPOM) contenente i residui vegetali poco o per nulla decomposti; ii) Occluded Organic Matter (OPOM) comprende la sostanza organica occlusa negli aggregati; iii) Mineral associated Organic Matter comprende la frazione di SOM intimamente connesse con la frazione minerale (Golchin et al., 1994).

La sostanza organica del suolo svolge numerose funzioni. Nel 1938 Waksman scriveva: *“L'importanza dell'humus nell'economia umana riceve raramente enfasi sufficiente. Basti dire che essa rappresenta, probabilmente, la più importante fonte di ricchezza umana su questo pianeta. La natura ha stoccato nella e sulla terra, sotto forma di humus, la fonte di una grande quantità di energia prontamente disponibile, una gran parte del carbonio necessario per i processi vitali e la maggior parte dell'azoto combinato, tanto necessario per la crescita delle piante”* (Waksman 1938).

Tra le funzioni più importanti assolate dalla SOM vi è quella di contribuire alla fertilità del suolo: funge da riserva di nutrienti come N, P e S per la crescita di organismi autotrofi ed eterotrofi che nel suolo vivono; contribuisce attivamente alla CSC del suolo trattenendo e rendendo disponibili per le piante nutrienti quali K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Fe^{3+} ; immobilizza eventuali agenti contaminanti; favorisce la formazione e il mantenimento della struttura del suolo;

aumenta la ritenzione idrica del suolo; protegge dalla degradazione riducendo l'erosività del suolo; è considerata un'importante indicatore di qualità del suolo.

La mineralizzazione della SOM libera CO_2 in atmosfera contribuendo all'aumento dell'effetto serra. Le variazioni di coltura o di altri aspetti nell'uso del suolo possono avere ripercussioni sulla concentrazione di C in atmosfera. Per queste ragioni, il suolo andrebbe visto come un contenitore all'interno del quale favorire lo stoccaggio del C.

1.1.1 Processi di stabilizzazione della SOM

I processi di stabilizzazione della sostanza organica nel suolo vengono ascritti sia alla resistenza intrinseca alla degradazione dei diversi composti biochimici (recalcitranza biochimica) presenti nei residui vegetali, sia all'interazione tra sostanza organica e fase inorganica del suolo, che ne può alterare la degradabilità e l'accessibilità all'attacco microbico ed enzimatico (Sollins et al., 1996; Lützow et al., 2006; Jastrow et al., 2007). **La sostanza organica libera**, non protetta né per via fisica, né per via chimico-fisica, risulta mediamente più giovane, e quindi meno stabile, di quella dei pools che interagiscono con la frazione minerale (e.g. Magid et al., 2002); tale frazione è particolarmente importante in suoli forestali dove rappresenta mediamente il 50% del C totale a fronte del 10% in suoli agrari (John et al., 2005). Nel suolo, solo una piccola quantità è presente come sostanza organica libera, poiché la quantità maggiore è quella associata ai minerali (Christensen, 1992; Cambardella and Elliot, 1993; Golchin, 1994; Schulten and Leinweber, 1999; Swanston, 2005).

La recalcitranza biochimica di alcuni composti naturali che costituiscono la SOM è legata in parte alle caratteristiche biochimiche, trattandosi ad esempio di macromolecole alifatiche, carboni o lignina, generalmente considerati composti poco appetibili per la flora microbica del suolo; in parte alle diverse reazioni di resintesi e condensazione che possono portare alla produzione di materiali umificati che riducono la biodegradabilità di composti inizialmente labili. Sebbene gli studi che sfruttano la diversa solubilità in acidi della SOM per dividerla nei pool funzionali di acidi fulvici, acidi umici e umina, suggerivano una struttura chimica prevalentemente aromatica legata all'elevata resistenza della componente ligninica dei vegetali (Stevenson 1994), più recentemente è stato dimostrato che la fase organica più vecchia, e quindi più refrattaria, è arricchita in composti alchilici (Mikutta et al., 2006). La lignina sembra subire facilmente reazioni di depolimerizzazione e risulta spesso arricchita in

C fresco come evidenziato da Dignac et al. (2005) in studi effettuati su successioni di colture C3 e C4.

Il pool di SOM recalcitrante viene sovente stimato dopo attacco con un ossidante che svolge un ruolo simile alla naturale ossidazione biotica, seguito da un trattamento di dissoluzione della frazione minerale (Eusterhues et al., 2003). La fase organica che rimane dopo l'ossidazione, ma viene invece rilasciata dopo dissoluzione dei minerali, è quella considerata stabilizzata tramite interazione con i minerali del suolo.

Solo pochi autori (Krull et al., 2003) sostengono che la recalcitranza chimica, e quindi i processi di umificazione, siano il principale meccanismo che garantisce la preservazione a lungo termine della SOM, mentre la maggior parte propende per l'interazione organo-minerale come meccanismo di stabilizzazione prevalente.

La stabilizzazione della SOM tramite **interazione con la fase minerale** può avvenire attraverso svariati meccanismi. Da un lato, l'incorporazione della SOM all'interno degli aggregati del suolo limita l'accessibilità al substrato da parte di microrganismi ed enzimi (Baldock e Skjemstad, 2000), garantendo quindi una protezione prettamente fisica; dall'altro è noto che la formazione di complessi organo-minerali rafforzi la resistenza della SOM verso la biodegradazione (Bruckert, 1970; Brunner and Blaser, 1989), in quanto la formazione di legami multipli tra i composti organici e i siti attivi delle superfici minerali determina una stabilizzazione di tipo chimico-fisico, innalzando la soglia energetica necessaria per la degradazione (Guggenberger e Kaiser, 2003). Generalmente, **la frazione organica associata alla fase minerale** è tipicamente considerata come la più stabile (Kiem e Kögel-Knabner, 2002), anche se analisi di ^{13}C NMR e isotopiche hanno messo in evidenza la presenza di sostanza organica "vecchia" ricca di residui polisaccaridici e proteici (Kiem and Kögel-Knabner, 2003) potenzialmente facili da degradare, ad indicare il ruolo protettivo prettamente fisico espresso dagli aggregati. Kaiser e Guggenberger (2007) hanno dimostrato che la SOM non riesce a penetrare nei micropori inaccessibili ai microrganismi ma forma legami multipli alla loro imboccatura, resistendo così sia all'ossidazione, sia all'estrazione chimica e all'idrolisi. La stabilizzazione interna agli aggregati potrebbe essere favorita da fenomeni di repulsione idrofobica sulla superficie dell'aggregato, che da un lato limitano l'attività microbica ed enzimatica, dall'altro diminuiscono il *breakdown* degli aggregati stessi e la conseguente esposizione della SOM occlusa (Goebel et al., 2005). Il ruolo degli aggregati risulta diverso a seconda della loro dimensione: se Schöning e Kögel-Knabner (2006) trovano

SOM più vecchia sia negli aggregati clay-sized che in quelli silt-sized, Plante et al. (2006) indicano quest'ultima classe granulometrica come la sede della SOM meno idrolizzabile. Secondo Schoning et al. (2005) l'associazione con la fase argillosa riguarderebbe prevalentemente i composti C-alchilici e i polisaccaridi, ma non i C-arilici o la lignina in generale, confermando quindi il ruolo non dominante dei composti ligninici nella stabilizzazione.

Oltre ai meccanismi di occlusione negli aggregati, anche i processi di adsorbimento, complessazione e precipitazione di sali organo-metallici giocano un ruolo importante nella preservazione della SOM (Wiseman and Püttman, 2006), influenzando il tempo medio di permanenza della sostanza organica nel suolo (Saggar et al., 1996). L'adsorbimento dei composti organici può avvenire prevalentemente su superfici a carica positiva (Spark et al., 1997) per scambio di ligando e la stabilizzazione sarebbe pertanto intrinsecamente limitata dalla densità di siti reattivi sulle superfici minerali (Kleber et al., 2005). In generale, i minerali argillosi o fillosilicati possono favorire la preservazione della SOM (Schimel et al., 1985; Wiseman and Püttmann, 2006). Tuttavia, in letteratura non vi sono evidenze inequivocabili che le argille giocano un ruolo nella stabilizzazione della SOM ed alcuni studi (Percival et al., 2000) evidenziano una bassa correlazione tra contenuto di argilla e C del suolo. L'elevata carica permanente dei fillosilicati 2:1 determinerebbe quindi il ruolo marginale delle smectiti riscontrato da Eusterhues et al. (2003), che indicano anche come non avvenga intercalazione di composti organici nell'interstrato, e motiverebbe le correlazioni osservate da vari autori tra SOM stabile e componenti a carica variabile quali caolinite (Bayer et al., 2001; Egli et al., 2008) e ossidi di ferro e alluminio (Eusterhues et al., 2003; Kiem e Kogel-Knabner, 2002), prevalentemente a basso ordine cristallino (Kleber et al., 2005; Mikutta et al., 2005).

Benché più tipici di suoli molto evoluti (Chesworth, 1992), minerali a carica variabile sono frequentemente presenti anche in ambienti temperati come quello Italiano: la caolinite può essere di origine litogenica o formarsi in Alfisuoli di ambiente mediterraneo (Ortiz et al., 2002) mentre gli ossidi di ferro sono tra i primi prodotti dell'alterazione della roccia madre (Schaetzl e Anderson, 2005). E' noto inoltre che le fasi amorfe sono maggiormente presenti di quelle cristalline in suoli ricchi di sostanza organica, come quelli forestali, a causa dell'effetto inibente della SOM stessa sul processo di cristallizzazione (Schwertmann, 1985). In suoli che si sviluppano da parent material vulcanico, si ritiene che l'Al e il Fe liberati

durante i processi di alterazione stabilizzano la SOM, dando luogo a complessi metallo-humus che favoriscono la formazione di aggregati stabili (Hanudin et al., 2002; Ugolini and Dahlgren, 2003), che portano al suo accumulo nel suolo ed alla formazione dei tipici orizzonti A scuri degli Andosuoli (Shoji and Fujiwara, 1984; Shoji et al., 1993; Zehetner et al., 2003; Rasmussen et al., 2005). Inoltre, la presenza in questi suoli di imogolite type materials (ITM), fasi minerali ricche di superfici a carica variabile, è ritenuta favorire fortemente i processi di stabilizzazione della SOM (e.g. Shoji et al., 1993; Basile-Doelsch et al., 2005).

Gli studi finalizzati alla comprensione dei meccanismi di stabilizzazione della SOM prevedono la sua separazione dalle altre componenti del suolo. Il suolo può essere frazionato seguendo approcci di tipo chimico o fisico.

Le procedure di frazionamento chimico sono basate sull'estrazione di SOM in soluzione acquosa, con o senza elettroliti, in solventi organici, sull'idrolizzabilità della SOM con acqua o acidi, e la resistenza della SOM all'ossidazione. Il pool di SOM stabile viene estratto mediante attacco con un ossidante che simuli la naturale ossidazione biotica: l'uso di NaOCl (Kaiser et al., 2002) consente di rimuovere selettivamente la frazione di C più giovane e separare il pool non ossidabile del C, refrattario (Theng et al., 1992; Eusterhues et al., 2003), lasciando i minerali poco cristallini ampiamente inalterati (Siregar et al., 2005). Tale trattamento può essere seguito da una demineralizzazione, per separare la fase chimicamente recalcitrante da quella protetta dalla fase minerale (Eusterhues et al., 2003; Favilli et al., 2008). Questa estrazione consente di avere frazioni organiche pure, libere dalle componenti minerali.

I metodi di frazionamento di tipo fisico sono basati sul presupposto che l'associazione delle particelle del suolo e la loro organizzazione spaziale giocano un ruolo chiave nelle dinamiche della SOM, poiché la bioaccessibilità è un prerequisito per la decomposizione. Può essere condotto secondo due modalità: dividendo il suolo in classi granulometriche (*particle size fractionation*) oppure in classi densimetriche (*density fractionation*). Il frazionamento in classi granulometriche è basato sul concetto che la SOM associata a particelle di dimensioni diverse, e quindi anche di differente composizione mineralogica, differisce in struttura e funzione (Christensen, 1992). Mentre i cristalli di quarzo, che dominano la frazione sabbiosa, mostrano solo deboli affinità di legame con la SOM, le particelle presenti nelle frazioni argillose (come sesquiossidi e fillosilicati) sono caratterizzate da ampie superfici e numerosi siti reattivi dove la SOM può essere adsorbita attraverso forte scambio di legante e ponti di

cationi polivalenti (Sposito et al., 1999). Considerando che l'adsorbimento è un importante meccanismo di stabilizzazione, la SOM della frazione sabbiosa si ritiene appartenga al pool attivo, mentre la SOM del limo e dell'argilla fa parte dei pools intermedio e passivo (Lutzow et al., 2007). Il limite di questo tipo di frazionamento sta nel fatto che la sostanza organica separata in ciascuna frazione granulometrica rappresenta un misto di sostanza organica libera e sostanza organica associata ai minerali (Roscoe et al., 2000; Wattel-Koekkoek et al., 2001; Lutzow et al., 2007). Il frazionamento densimetrico è basato sul presupposto che le frazioni leggere sono portatrici di residui poco decomposti di piante ed animali, mentre quelle pesanti conterrebbero i complessi organo-minerali (Cambardella ed Elliot, 1993; Christensen, 1996; Swanston et al., 2005). La peculiarità di questo frazionamento è quella di consentire di lavorare su minerali non trattati chimicamente, il che, nel caso di minerali con bassa cristallinità, di certo riduce il rischio di una loro alterazione.

1.2 Andosuoli

Gli Andosuoli, uno dei gruppi di suoli inseriti nel WRB (World Reference Base for soil resources), sono caratterizzati da suoli che si sviluppano da materiale vulcanico o vitrico in qualsiasi clima (ad eccezione delle condizioni climatiche iperaridiche). Tuttavia, gli Andosuoli possono svilupparsi anche da altri materiali ricchi in silicio in climi umidi e perumidi (IUSS WRB 2006). Il termine "Andosols" (Jap. An: nero, do: suolo), rimanda a suoli profondi sviluppati su ceneri vulcaniche, pomici, scorie o altri materiali di origine piroclastica, dominati dalla presenza di (i) minerali a basso ordine cristallino, (ii) complessi metallo-humus oppure da (iii) matrice composta da vetro primario fine. Nella maggior parte degli orizzonti la densità apparente è generalmente bassa, mentre la capacità di ritenzione idrica e la permeabilità sono il più delle volte molto elevate. Questi suoli hanno una struttura molto porosa e friabile, bassa carica permanente e alta carica variabile, alto contenuto di carbonio organico e alta ritenzione in fosforo se paragonati ad altri suoli minerali. In funzione delle loro eccellenti proprietà chimiche e fisiche, gli Andosuoli hanno un alto potenziale per la produzione agricola e si trovano spesso nelle aree più popolate del mondo. L'alta pressione umana, associate alla "fragilità" intrinseca derivante dall'unicità delle loro proprietà, rendono gli Andosuoli suscettibili alla degradazione del paesaggio. Essi possono (i) accumulare sostanze tossiche, (ii) perdere la loro fertilità chimica se fortemente lisciviati sotto climi umidi, (iii) essere erosi da vento ed acqua a causa delle loro proprietà meccaniche

e per l'alto contenuto di materiali vulcanici leggeri, (iv) produrre frane catastrofiche come risultato della combinazione di proprietà tixotropiche ed idrologiche e per effetto di discontinuità morfologiche sia verticali che laterali.

Considerato che i prodotti piroclastici si ritrovano in tutti i regimi di temperatura ed umidità, di conseguenza gli Andosuoli si rinvencono in differenti climi, coprendo approssimativamente l'1% della superficie globale. L'alterazione chimica del *tephra* incrementa con l'aumento della temperatura e del contenuto d'acqua nel suolo, se gli altri fattori della pedogenesi non variano, in ambienti molto umidi (precipitazione > 2000 mm/anno) si formano con maggior facilità suoli aventi alti contenuti di complessi metallo-humus, in ambienti umidi (precipitazione 1000-2000 mm/anno) suoli con alti contenuti di minerali argillosi imogolite/allofani e in condizioni più secche (precipitazioni < 1000 mm/anno) l'allosite tende ad essere il principale minerale argilloso nei suoli vulcanici. In termini generali, sembra che il clima migliore per la formazione degli Andosuoli sia quello freddo umido. La vegetazione è molto variabile. In generale, essendo gli Andosuoli moderatamente acidi, tende a prevalere una vegetazione associata a suoli acidi. A causa dell'elevata ritenzione idrica, anche in clima xerico, questi suoli possono supportare una vegetazione rigogliosa, rispetto ad altri suoli minerali nelle stesse condizioni climatiche.

1.2.1 La genesi degli Andosuoli: il processo di Andosolizzazione

Le ceneri vulcaniche, a causa della loro bassa resistenza all'alterazione chimica, sono rapidamente trasformate in presenza di sostanza organica, con la conseguente formazione di materiali non cristallini. Questo processo fu definito "andosolizzazione" da Douchaufour (1984). Gli ioni Fe^{2+} ed in particolare Al^{3+} liberati durante l'alterazione del vetro vengono legati in complessi stabili con l'humus caratterizzati da una scarsa mobilità. Il ferro ferroso è prima ossidato allo stato ferrico e successivamente nella maggior parte dei casi precipita come ferridrite. Se la maggior parte (o tutto) dell'alluminio è fissato, aumenta la concentrazione del silicio nella soluzione del suolo di cui una parte è lisciviata, e un'altra precipita come silice opalina. Generalmente, valori di pH inferiori a 5 negli orizzonti ricchi di humus favoriscono la complessazione Al-humus, inibendo la formazione di allofani ed imogolite ("effetto anti-allofanico") Shoji & Masui, 1972 citato in Vingiani & Terribile, 2006) e l'eccesso di silicio precipita sotto forma di silice opalina. Se non tutto l'alluminio si lega in complessi (suoli con un basso contenuto di sostanza organica) .

l'alluminio (in eccesso) disponibile in condizioni acide può co-precipitare con il silicio si può combinare con il silicio per formare minerali argillosi tipo fillosilicati 2:1 e 2:1:1 che si trovano spesso in associazione con i complessi Al-humus. Le allofani e l'imogolite sono dominanti in condizioni di pH che variano da mediamente acide a neutre. La relazione inversa tra i prodotti dell'andosolizzazione, causata dalle condizioni di formazione competitiva, determina una naturale differenziazione degli Andosuoli, conosciuta come "composizione binaria": i) Andosuoli non allofanici, dominati da complessi Al/Fe – humus, con silice opalina e argille fillosilatiche (Aluandic); ii) Andosuoli allofanici dominati da allofani/imogolite (Silandic). Caratteristica unica nella genesi degli Andosuoli è la deposizione di materiale vulcanico nuovo. Strati sottili possono solo ringiovanire la superficie del suolo mentre strati più spessi possono seppellirlo, in questo caso inizierà un nuovo processo di pedogenesi che porterà alla formazione di un nuovo suolo, mentre l'evoluzione del suolo sepolto sarà influenzata dall'improvviso decremento della sostanza organica ed alla differente composizione della soluzione del suolo.

1.2.2 Frazione colloidale

I principali costituenti della frazione colloidale degli Andosuoli sono: allofani, imogolite, ferridrite, silice opalina, alloisite, silicati 2:1 e complessi Al/Fe-humus.

Allofani, imogolite e ferridrite sono minerali a basso ordine cristallino e paracristallino, "materiali amorfi ai raggi-X", associati all'alterazione di ceneri e vetri vulcanici. Il termine "basso ordine cristallino" indica materiali che hanno struttura che si ripete su scala molecolare ed una composizione più o meno regolare, ma non presentano struttura regolare su larga scala. I minerali del tipo allofani e imogolite vengono anche chiamati *Imogolite Type Materials* (ITM).

L'estrema variabilità chimica e il basso grado di cristallinità rende l'analisi di questi minerali particolarmente difficoltosa. Oltre alle estrazioni selettive di Al, Si e Fe è indispensabile utilizzare una sinergia di più tecniche di analisi per poter identificare e caratterizzare gli ITM. Attualmente, sono largamente utilizzate tre procedure di estrazione selettiva per caratterizzare i costituenti poco cristallini della frazione argillosa del suolo: (i) estrazione con sodio pirofosfato (py); (ii) estrazione con ammonio ossalato acido (ox). Un'estrazione con una soluzione di sodio pirofosfato 0,1 M dissolve selettivamente la sostanza organica con associati Al e Fe (McKeague, 1967; McKeague et al., 1971). Non c'è reazione tra il pirofosfato

e gli ossidi di ferro poco cristallini ne con i silicati presenti. La soluzione di ammonio ossalato (0,2 M a pH 3) estrae tutti i componenti “attivi dell’Al e del Fe”, così come il Si associato, quindi allofani, imogolite, complessi Al e Fe-humus, ossidi poco cristallini come ferridrite ma non attacca invece la gibbsite, la goethite, l’ematite e i silicati (Schwertmann, 1964; McKeague, 1967; Wada, 1977; Blackemore et al., 1981). L’estrazione con una soluzione di sodio ditionito + sodio citrato + sodio bicarbonato (Mehra & Jackson, 1960) è utilizzata per determinare gli “ossidi di ferro liberi” nel suolo, ossia ferridrite, goethite cristallina ed ematite. In tabella 1.1 vengono riportati gli effetti prodotti dagli estraenti selettivi per le forme poco cristalline nei suoli.

Tabella 1.1: Estrazioni selettive di Al, Si e Fe: estraenti, effetto e forme estratte

Estraente	Effetto	Al	Si	Fe
Sodio pirofosfato 0,1 M (p)	dissolve selettivamente la sostanza organica con associati Al e Fe	Alp estrae le forme di Al associate alla sostanza organica	Non c'è reazione con i silicati	Fep estrae le forme di Fe associate alla sostanza organica
Soluzione di ammonio ossalato acido a pH 3 (o)	dissolve allofani, imogolite, complessi Al e Fe-humus, ossidi poco cristallini	Alo estrae tutte le forme di Al associato a componenti a basso ordine cristallino e a complessi Al-humus	Sio estrae tutte le forme di Si associato a componenti a basso ordine cristallino	Feo estrae tutte le forme di Fe associato a complessi Fe-humus e in ossidi poco cristallini (ferridrite)
Sodio ditionito+sodio citrato+sodio bicarbonato	dissolve gli ossidi di ferro (ferridrite, goethite, ematite)	Non c'è reazione con composti dell'alluminio	Non c'è reazione con i silicati	Fed estrae tutte le forme di Fe associate a ossidi di ferro cristallini

I dati delle estrazioni selettive sono ampiamente utilizzati per gli studi di genesi del suolo e per la sua classificazione. Parfitt & Henmi (1982) e Parfitt & Wilson (1985) suggeriscono che il rapporto (Alo-Alp)/Sio fornisce una buona stima della composizione delle allofani presenti ed hanno proposto un metodo per calcolarne il contenuto nel suolo (Parfitt & Wilson, 1985). Il contenuto % di ferridrite può invece essere stimato utilizzando il contenuto di Feo (Childs, 1985). In più, il rapporto Alp/Alo può essere utilizzato per determinare la posizione degli Andosuoli nel concetto di composizione binaria. Bassi rapporti, prossimi a zero, suggeriscono Andosuoli allofanici (proprietà silandiche), mentre alti rapporti, prossimi ad 1, indicano la dominanza di complessi Al-humus e quindi Andosuoli non allofanici (proprietà aluandiche). Il rapporto Feo/Fed è utilizzato come indice del grado di cristallinità o come stima dell’età degli ossidi di ferro; per Andosuoli più giovani, i valori sono generalmente alti (>0,75) mentre per suoli più antichi sono molto più bassi (McKeague & Day, 1966; Blume & Schwertmann, 1969). Il Soil Survey Staff (1999) definisce le “proprietà andiche” utilizzando il valore

percentuale di $Al_0 + 0,5 Fe_0$, insieme alle altre proprietà fisiche e chimiche (densità apparente, ritenzione fosfatica, contenuto di vetro vulcanico). Nessun metodo è disponibile, invece, per la determinazione quantitativa dei complessi Al-humus, a causa dell'incertezza e della variabilità della composizione dei composti organici.

1.2.2.1 Imogolite

L'imogolite è un alluminosilicato, a basso ordine cristallino, idrato, frequentemente associato agli Andosuoli, caratterizzato da morfologia tubulare con un diametro di 2-3 nm e lungo poche centinaia di micron, cavo all'interno, a parete singola ($SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$) (Cradwick et al., 1972; Farmer et al., 1977). La struttura, a piccola scala, consiste di un foglio esterno di gibbsite sulla cui faccia interna sono presenti Si-tetraedri singoli coordinati, mediante ossigeno, con tre Al e un protone (Barron et al., 1982). Questa struttura è comunemente chiamata Imogolite Local Structure (ILS) (figura 2.1 A)

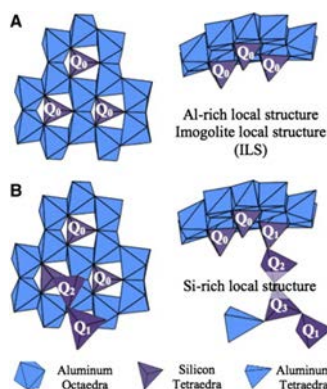


Fig. 2.1 Struttura locale di alluminosilicati a basso ordine cristallino del tipo *Al-rich* (A) e *Si-rich* (B). I Si-tetraedri sono identificati con Q_n , dove n (variabile tra 0 e 4) indica il numero di tetraedri di Si direttamente collegati. (Levard et al., 2012)

1.2.2.2 Allofani

Le allofani sono alluminosilicati a basso ordine cristallino associati all'alterazione di ceneri e vetri vulcanici (Wada, 1989). Morfologicamente si presentano come piccoli anelli o sfere di forma irregolare, con diametro dai 3.5 ai 5 nm. Questa morfologia caratteristica può essere utilizzata per la sua identificazione. La struttura delle allofani è ancora poco chiara, soprattutto a causa dell'elevata variabilità chimica (Levard et al., 2012). Le maggiori o minori sostituzioni dell'Al con Si nei tetraedri determinano il diverso rapporto Al/Si nelle allofani (Sanesi, 2000 da Parfit e Henmi, 1980).

Le allofani ricche in Al (*Al-rich allophane*), caratterizzate da un rapporto $Al/Si \approx 2$, sono le più comuni e si formano probabilmente in suoli acidi quando il Si in soluzione è molto basso

(Parfitt et al., 1989); sono anche chiamate “*proto-imogolite allophane*” in quanto la loro struttura a scala di dettaglio è identica alla struttura locale delle imogoliti (*Imogolite Local Structure-ILS*) (Parfitt and Henmi, 1980) (Fig 2.1A).

Le allofani ricche in Si (*Si-rich allophane*), con un rapporto Al/Si ≈ 1 sono meno comuni e si formano, probabilmente, quando il Si in soluzione è molto elevato (Parfitt et al., 1989). Caratterizzate da una struttura simile alle allofani *Al-rich*, dove i singoli Si-tetraedri polimerizzano con altri Si-tetraedri a formare coppie, catene o strutture cicliche (Q_3) (Fig 2.1B).

1.2.2.3 *Alloisite*

L'alloisite è un alluminosilicato 1:1, che generalmente si presenta negli Andosuoli con morfologia tubolare e sferoidale (Nagasawa, 1978; Saigusa et al, 1978; Wada & Mizota, 1982). Molte halloysiti sono idrate da due molecole di H₂O interstratificate per unità di formula, ma sono suscettibili a deidratazione sotto condizioni climatiche con un netto deficit di umidità (Takahashi et al., 1993).

1.2.2.4 *Ferridrite*

Il ferro derivato dall'alterazione dei materiali vulcanici è maggiormente presente in forma di ossi-idrossido non cristallino e solo in parte come complesso Fe-humus (Parfitt & Childs, 1983; Yoshinaga, 1986; Parfitt et al., 1988; Childs et al., 1990, 1991), poiché presenta maggiore stabilità sotto forma di ossido mostrata che come complesso Fe-humus (Wada & Higashi, 1976). La ferridrite ha morfologia sferica con particelle variabili tra 2 e 5 nm (con struttura molto simile all'ematite) ed è considerata, in questa tipologia di suoli, il principale ossi-idrossido non cristallino. La ferridrite è termo-dinamicamente metastabile, normalmente soggetta alla trasformazione in ematite o goethite in base al clima, umido o secco rispettivamente.

1.2.2.5 *Complessi metallo-humus*

I complessi Al-humus e Fe-humus sono soprattutto presenti negli orizzonti ricchi in humus, dove il primo complesso risulta più abbondante del secondo. Suoli ricchi di sostanza organica, con pH < 5.0, favoriscono la formazione di complessi metallo-humus (Parfitt & Saigusa, 1985; Shoji et al., 1985) perché in queste condizioni l'alluminio non è disponibile per la co-precipitazione in alluminosilicati (Dahlgren & Ugolini, 1989a, b, c). I complessi Al-humus

sono molto stabili negli Andosuoli, resistono all'attacco microbico e la loro formazione determina la stabilizzazione della sostanza organica che porta ad un maggior tempo di residenza del carbonio organico, rispetto ad altri tipi di suoli, come i Mollisols e gli Spodosols (Inoue & Higashi, 1988). I complessi Fe-humus sono pochi persino negli orizzonti ricchi in humus e ciò è dovuto, come detto in precedenza, alla grande stabilità del ferro come ossidrossido rispetto a quanto lo sia complessato con la sostanza organica.

1.3 Scopo della tesi

Gli Andosuoli presenti in Campania si sono sviluppati a partire dai prodotti piroclastici dei distretti vulcanici locali (complesso del Somma-Vesuvio, Campi Flegrei, Roccamonfina). Lì dove questi suoli occupano le morfologie delle aree di pianura, risultano intensamente utilizzati per l'agricoltura, date le enormi potenzialità dal punto di vista colturale. Si tratta generalmente di suoli giovani dal punto di vista pedogenetico, essendo il vulcanismo vesuviano e flegreo recentemente ancora attivo.

Gli Andosuoli ricoprono un ruolo importante in un'ottica di suolo quale riserva di carbonio, per la loro capacità di stoccare elevate quantità di sostanza organica sia negli orizzonti superficiali sia negli orizzonti organo-minerali profondi, spesso sepolti da materiale vulcanico di eruzioni recenti.

Considerando che in studi recenti su Andosuoli ben sviluppati (Basile-Doelsch et al., 2005; Basile-Doelsch et al., 2007) è stato evidenziato il ruolo importante degli ITM nella stabilizzazione della SOM, si è voluto indagare il ruolo esercitato da questi minerali in Andosuoli pedogeneticamente giovani di età diverse, selezionati nell'ambito di una cronosequenza comprendente suoli di età compresa tra l'attuale e più antichi di 4300 anni andando ad analizzare il contributo dei minerali nella stabilizzazione e le proprietà della componente organica ad essi associata.

Cap. 2: Materiali e metodi

2.1 Scelta dei siti di indagine

Al fine di indagare i processi di stabilizzazione della SOM in suoli andici, nella fase preliminare sono stati campionati diversi suoli, alcuni dei quali si trovano in aree con elevata probabilità di trovare i suoli di interesse in quanto già analizzate nell'ambito di altri progetti.

In totale sono stati campionati 5 profili pedologici riportati in tabella 2.1.

Tabella 2.1: Ubicazione dei siti di campionamento

id		ubicazione	coordinate
P1 Palma Campania	PC	Loc. Pozzo Ceravolo - Com. Palma Campania (NA) - Campania	40°52'35.56"N; 14°31'47.09"E
P2 Monteforte	MON	Com. Monteforte Irpino (AV) - Campania	40°54'12.89"N; 14°40'22.50"E
P3 Aremogna	ARE	Loc. Piana dell'Aremogna - Com.Aremogna (AQ) - Abruzzo	41°47'40.79"N; 14°3'25.70"E
P4 Villa Vallelonga	VV	Loc. Rifugio S. Elia - Com. Villa Vallelonga (AQ) - Abruzzo	41°51'24.46"N; 13° 34' 29.94"E
P5 Monte Poro	MP	Loc. Marfitana – Com. Rombiolo (VV) - Calabria	38°36'44.49"N; 15° 59' 6.16"E

Il primo sito (P1 Palma Campania) è rappresentato da una cronosequenza di suoli vulcanici ubicata nella pianura vulcanica compresa tra i Campi Flegrei ed il Vesuvio, un'area che nel corso dei millenni è stata ricoperta a più riprese dai materiali piroclastici dei centri eruttivi campani. Lo scavo, profondo circa 10 m, si è reso disponibile in occasione di lavori pubblici finalizzati alla realizzazione di una bretella autostradale. La sequenza di suoli ha un'età compresa tra il Neolitico e l'attuale, passando attraverso l'età del Bronzo antico e quella Romana, come datano i reperti archeologici. Le datazioni dei livelli eruttivi e dei suoli associati fanno riferimento alle indagini archeologiche (Albore Livadie, C., 1981, 1999) svolte in una cava distante circa 2 km dal sito d'indagine. Il secondo profilo (P2 Monteforte) è ubicato in provincia di Avellino, ed è stato ricavato da un taglio a fronte strada, profondo circa 6 metri in cui sono particolarmente evidenti gli eventi vulcanici dell'eruzione di Mercato e di Avellino. Il terzo profilo (P3 Aremogna) è ubicato nella provincia dell'Aquila, sulla parte media di un versante in cui sono ben evidenti due cicli pedogenetici. Il quarto profilo (P4 Villa Vallelonga) è ubicato su di un pianoro di alta montagna sotto faggeta nella provincia dell'Aquila in cui sono evidenti due cicli pedogenetici. Il quinto profilo (P5 Monte Poro) è ubicato in provincia di Vibo Valenzia ed è stato ricavato da un taglio fronte strada in cui sono evidenti due cicli pedogenetici.

2.2 Campionamento e analisi dei suoli

I profili sono stati descritti seguendo le indicazioni del Soil Survey Manual (USDA, 1993) e campionati per le analisi chimico-fisiche. I campioni sciolti sono stati essiccati all'aria e setacciati a 2 mm.

Sul campione di terra fine sono state determinate le seguenti proprietà chimiche, secondo le metodiche MiPaf (2000): il pH è stato determinato, attraverso il metodo potenziometrico, in H₂O (sospensione suolo: acqua 1:2,5), KCl 1M (sospensione suolo: soluzione 1:2,5) e NaF 1M con il metodo descritto da Blakemore et al., (1981). La sostanza organica è stata determinata per ossidazione con soluzione di potassio bicromato in presenza di acido solforico (metodo Walkley-Black). Fe, Al e Si sono stati estratti selettivamente con ammonio ossalato acido (o) a pH 3 (Schwertman, 1964; Blakemore et al., 1981) e con pirofosfato di sodio (p) (Bascomb, 1968) e determinati mediante ICP-AES. I dati di Alo, Alp ed Sio sono stati utilizzati per stimare, mediante la formula di Parfitt & Wilson (1985), il contenuto % di ITM dei suoli. La formula è stata utilizzata nel range di validità indicato in letteratura (Parfitt, 1983; Parfitt & Henmi, 1982; Parfitt & Wilson, 1985), ossia per rapporti Al/Si delle allofani compresi tra 1.0 e 2.5. Ogni eccesso di Al o Si è stato riallocato in altre fasi, come idrossidi di Al (interstrati di Al e gibbsite poco cristallina) e silice opalina, rispettivamente. Il rapporto Alp/Alo e il contenuto di Sio per identificare le tipologie Aluandic (Alp/Alo < 0.5, Sio > 0.6% e pH_{H₂O} > 5.0) e Silandic Andosols (Alp/Alo > 0.5, Sio < 0.6) (IUSS WRB, 2006). Il contenuto di ferridrite è stato effettuato utilizzando la formula di Childs (1985).

2.3 Scelta del caso studio

Considerando che la cronosequenza di Palma Campania è caratterizzata dalla presenza di cicli eruttivi noti (Albore Livadie, C., 1981, 1999), che permettono la datazione certa dei suoli da essi ricoperti, si è scelto di utilizzare tali suoli al fine di valutare i processi di stabilizzazione della sostanza organica negli Andosuoli, poiché tale caso studio consentirebbe sia di lavorare su suoli anche molto antichi (suolo SPI ≈ 2300 a.C.), sia di fare valutazioni su suoli di età diversa sviluppatasi nello stesso luogo e da parent materials del tutto simili.

2.3 Estrazione della SOM

Per studiare la SOM stabilizzata dai minerali è importante separarla dalle altre componenti del suolo. E' stato utilizzato il metodo di frazionamento fisico di tipo densitometrico utilizzando liquidi pesanti, in particolare LST FASTFLOAT, un politungstato di sodio, miscibile

in acqua, che viene preparato alle diverse densità di cui si ha bisogno. Il metodo è basato sul presupposto che le frazioni leggere sono portatrici di residui poco decomposti di piante ed animali, mentre quelle pesanti dovrebbero contenere i complessi organo-minerali (Cambardella and Elliot, 1993; Christensen, 1996; Swanston et al., 2005). La separazione della frazione libera (FPOM) e della frazione occlusa negli aggregati (OPOM) è avvenuta adattando agli Andosuoli studiati la metodica di separazione di Baisden et al (1982), mentre quella della frazione legata alla fase minerale (MOM) è avvenuta adattando agli Andosuoli studiati la metodica di Basile et al (2007).

2.3.1 Messa a punto del metodo

La messa a punto del metodo di estrazione ha costituito parte integrante del lavoro di tesi e sarà illustrata dettagliatamente nei risultati metodologici riportati nel paragrafo (3.2. Messa a punto del metodo di estrazione della SOM in Andosuoli campani).

Le prove sono state condotte su 2 orizzonti con caratteristiche chimiche, dimensioni della struttura e grado di sepoltura diversi: orizzonte superficiale (A) di Monteforte Irpino (Campania) ed orizzonte sepolto (Ab) di Aremogna (Abruzzo). Le principali proprietà chimiche sono riportate in tabella 2.2.

Tabella 2.2: Proprietà chimiche degli orizzonti "Monteforte A" e "Aremogna Ab"

Campione	pH H₂O	pH KCl	pH NaF	C Organico (%)	Calcare Tot.	% Al_o + 0.5 Fe_o
Monteforte A 0-35	5.26	4.23	10.37	1.96	Assente	2.4
Aremogna Ab 90-115	6.11	4.48	11.06	4.30	Assente	1.7

Le analisi sono state condotte in triplicato, su campioni omogenei (ottenuti mediante quartatura), del peso di circa 20 g ciascuno. Per l'estrazione dell'FPOM sono state testate, in triplicato, le densità 1.5, 1.6, 1.7 e 1.8 g/cm³ utilizzando LST Fastfloat (Sodium Heteropolytungstates). Una volta definito il valore di densità ottimale per la separazione dell'FPOM, i campioni di suolo, privati dell'FPOM, sono stati sottoposti a sonicazioni (utilizzando un sonicatore Misonix 2020, potenza massima erogabile 600W) al fine di rompere gli aggregati e recuperare la frazione OPOM. Sono state testate le seguenti intensità: 50, 125, 275, 375, 425, 600, 800 J/cm³. Al fine di verificare l'effetto fisico delle sonicazioni sulla rottura degli aggregati, sono state determinate le distribuzioni granulometriche dei campioni successivamente al trattamento di sonicazione ed alla separazione dell'OPOM. Si tratta della frazione MOM del suolo. E' stata applicata la tecnica

della granulometria laser, utilizzando un sistema Mastersizer 2000 della Malvern. Per le determinazioni granulometriche sono state necessario effettuare prove di dispersione del campione (vedi paragrafo 2.3.1.1). Determinazioni di C e N (%) sono state effettuate su FPOM, OPOM e MOM, mediante analizzatore elementare (per i dettagli vedere paragrafo 2.3.3.2). Una preliminare indagine qualitativa sulle componenti dell'FPOM e dell'OPOM è stata effettuata mediante analisi di spettroscopia FT-IR (per i dettagli vedere paragrafo 2.3.3.4).

2.3.1.1 Granulometria laser

L'analisi della distribuzione dimensionale delle particelle (granulometria) è stata effettuata mediante tecnica laser utilizzando un granulometro laser Mastersizer 2000 della Malvern Instrument. L'analisi è stata condotta durante la fase di messa a punto del metodo fisico per la separazione densitometrica sui campioni di terra fine privati della FPOM e, a diverse potenze di sonicazione, della OPOM. Data la necessità di ottenere piccole quantità ($\approx 4\text{g}$) di campione da analizzare, i campioni sono stati seccati, omogenizzati, quartati e ridispersi. Per la scelta del trattamento di ridispersione sono stati testati i seguenti metodi: i) agitazione con acqua per una notte; ii) agitazione con acqua per una notte, seguita da blanda sonicazione; iii) agitazione con Na-esa (10 ml di Na-esametafosfato al 5% + 25 ml di H_2O) per una notte; iv) agitazione con Na-esa per una notte, seguita da blanda sonicazione per due minuti. I risultati ottenuti sono parte dei risultati di questa tesi e sono riportati nel paragrafo 3.2.2 Scelta della intensità di sonicazione per l'estrazione della OPOM.

L'analisi granulometrica così effettuata, rispetto a quella classica (mediante l'uso del levigatore di Andreasen), restituisce come risultato una curva granulometrica che permette di osservare discretamente la distribuzione delle particelle e di studiarne i reciproci rapporti.

2.3.1.2 Estrazione della SOM nel caso studio

I risultati delle prove di messa a punto del metodo di estrazione hanno consentito di scegliere le condizioni per la separazione della SOM dai 5 orizzonti selezionati nell'ambito del caso studio della tesi, la cronosequenza di Palma Campania. Si tratta degli orizzonti A1 0-25 (siglato come ATTUALE), Ab1 140-155 (siglato come 1631 dC), Ab4 357-380 (siglato come 472 dC), Ab5 472-482 (siglato come 79 dC), Ab10 920-931 (siglato come 2300 aC). Il campione di terra fine di ciascuno di questi orizzonti è stato quartato al fine di ottenere

campioni omogenei su cui è stata condotta in triplicato la separazione delle frazioni FPOM, OPOM e MOM. Per ottenere una quantità di materiale sufficiente ad effettuare le varie analisi si è scelto di partire da una quantità di suolo di 50 grammi. Considerando che i barattoli da ultra centrifuga che sono stati usati hanno una capienza nominale di 250 ml e il loro impiego ottimale si ha quando sono utilizzati al 70/80% della loro capienza, si è scelto di aggiungere 200 ml di LST alla densità prescelta. In virtù dei dati ottenuti dalla calibrazione del metodo di estrazione della SOM (paragrafo 3.2), si è deciso di utilizzare la densità 1.6 g/cm³ per l'estrazione della FPOM e un'intensità di sonicazione di 600 J/cm³ per l'estrazione della OPOM. Dalla frazione della MOM sono state separate le componenti con densità compresa tra 1.6-1.8, 1.8-2.0, 2.0-2.1, 2.1-2.2, 2.2-2.3, 2.4-2.5, 2.5-2.6, superiore a 2.6 g/cm³.

2.3.1.3 Analisi condotte sulle frazioni separate della SOM

Sulle frazioni di suolo separate con il metodo densimetrico sono state condotte le seguenti analisi:

- estrazioni selettive di Al, Si e Fe
- C e N mediante Analizzatore Elementare (Fisons)
- diffrazione a raggi-X
- spettroscopia FT-IR
- microscopia elettronica a scansione (SEM) con microanalisi EDS
- spettroscopia NMR

Estrazioni selettive di Al, Si e Fe

Estrazioni selettive per la determinazione delle forme di Al, Si e Fe sono state condotte con ammonio ossalato acido (o) a pH 3 (Schwertman, 1964; Blakemore, Searle and Daly, 1981), al fine di valutare le forme poco cristalline, e con pirofosfato di sodio (p) (Bascomb, 1968), per estrarre le forme metallo-humus. Sugli estratti, sono state determinate le concentrazioni di Fe, Al e Si mediante Spettrofotometria ad Emissione Atomica (ICP-AES).

C e N mediante Analizzatore Elementare (Fisons)

Determinazioni di C e N sono state condotte su campioni finemente polverizzati, in triplicato, utilizzando capsule di alluminio. Lo standard di controllo utilizzato è stata la sulfanilammide.

2.3.1.4 Diffrazione a raggi-X

Le caratterizzazioni mineralogiche mediante diffrazione a raggi X sono state effettuate su preparati con orientamento casuale (vetri random), sono stati analizzati con un diffrattometro Rigaku Geigerflex D/Max IIC, con radiazione CuK α , Ni filtrata, a 35 kW e 30 mA.

2.3.1.5 Spettroscopia FT-IR

Le analisi di spettroscopia FT-IR sono state condotte miscelando ≈ 75 mg di KBr con ≈ 2 mg di suolo, nel caso dei campioni di FPOM ed OPOM estratti dagli orizzonti MON e ARE, mentre 300 mg di KBr è stato miscelato ad 1 mg di campione nel caso delle frazioni densitometriche estratte dai cinque orizzonti del caso studio. Le miscele sono state pressate a 13 kg cm $^{-2}$. Gli spettri FTIR sono stati acquisiti usando uno Spettrometro Perkin Elmer Spectrum One nell'intervallo 4000-400 cm $^{-1}$.

2.3.1.6 Spettroscopia NMR

Le analisi di spettroscopia NMR sono state condotte sugli orizzonti ATTUALE, 1631 dC e 2300 aC. In particolare per il ^{13}C sulle densità da 1.6 a 2.3 g/cm 3 , per ^{27}Al e ^{29}Si su tutte le frazioni densitometriche estratte. Gli spettri NMR sono stati registrati su uno strumento Bruker 300 Avance equipaggiato con una sonda per campioni allo stato solido (4 mm wide-bore MAS probe). I campioni sono stati impaccati in rotori di zirconio dotati di tappi in Kel-F. Le analisi sono state eseguite con le seguenti condizioni sperimentali:

^{13}C : cross polarization (CPMAS)- velocità di rotazione 13000 Hz; tempo di riciclo 2 s; tempo di contatto 1 ms; tempo di acquisizione 30 ms; numero di accumuli 30000. La sequenza di impulsi per la cross polarization è stata eseguita con un impulso sagomato-ramp sul canale del protone (^1H ramp) per limitare la disomogeneità nella condizione di Hartmann-Hahn alle alte velocità di rotazione. La calibrazione dei chemical shift è stata effettuata utilizzando la Glicina come riferimento esterno.

27Al: polarizzazione diretta (DPMAS) impulso $\pi/2$ (90°) potenza velocità di rotazione 13000 Hz; tempo di riciclo 2 s; tempo di acquisizione 30 ms; numero di accumuli 1000.

29Si: polarizzazione diretta (DPMAS) velocità di rotazione 5000 Hz; impulso $\pi/6$ (30°) potenza tempo di riciclo 5 s; tempo di acquisizione 30 ms; numero di accumuli 5000.

2.4 Protocollo utilizzato per l'estrazione di FPOM, OPOM E MOM

2.4.1 Prima fase: estrazione dell'FPOM

La prova è stata condotta in triplicato.

- 1) Sono stati quartati 3 campioni del peso di circa 50 g ognuno*;
- 2) Il suolo quartato (pesata annotata alla terza cifra decimale) è stato versato in un barattolo da ultracentrifuga da 250 ml precedentemente tarato (annotando la pesata alla quarta cifra decimale in gr);
- 3) Sono stati aggiunti 200 ml di LST;
- 4) Il campione è stato agitato lentamente a mano per 5 volte e lasciato a riposo per 1 ora,
- 5) è stato centrifugato per 30 minuti a 3500 rpm;
- 6) Il surnatante è stato separato mediante aspirazione con l'ausilio di un sistema da vuoto,
- 7) e filtrato mediante un sistema filtrante composto da un filtro Büchner, munito di un filtro in fibra di vetro da 0.7 micron, collegato ad una beuta codata precedentemente preparato;
- 8) La rimozione dell'LST e dalla FPOM dal filtro è stata ottenuta lavando con acqua deionizzata il filtro con la sostanza organica e misurando la conducibilità elettrica del filtrato fino ad ottenere un valore di inferiore a 50 $\mu\text{S}/\text{cm}^{**}$;
- 9) L'LST contenuto nel liquido di lavaggio è stato rigenerato;
- 10) La FPOM è stata recuperata rimuovendola dal filtro con acqua deionizzata e l'ausilio di una spatola e trasferita in un contenitore di plastica precedentemente pesato;
- 11) Il contenitore con FPOM è stato congelato, liofilizzato e successivamente pesato. Sottratta la tara del contenitore si è ottenuta il peso della FPOM.

* il campione è stato precedentemente seccato all'aria e setacciato a 2 mm;

** poche centinaia di ml di acqua deionizzata sono necessari per ridurre la conducibilità elettrica al valore richiesto.

2.4.2 Seconda fase: estrazione dell'OPOM

L'analisi è stata effettuata su campioni precedentemente privati della FPOM.

- 1) Nel barattolo da centrifuga con il campione sedimentato, precedentemente pesato*, sono stati aggiunti 200 ml di LST. È stato ripesato nuovamente il barattolo da centrifuga al fine di determinare il tempo di sonicazione; la procedura per la determinazione del tempo di sonicazione è riportata nella nota 1 successiva;
- 2) Il barattolo da centrifuga, contenente il campione e l'LST, è stato agitato;
- 3) Il barattolo da centrifuga è stato immerso in un contenitore adiabatico (polistirolo) contenente acqua e ghiaccio;
- 4) Il campione è stato sottoposto a sonicazione**, lasciato successivamente sedimentare per un ora e centrifugato per 30 minuti a 3500 rpm;
- 5) Il surnatante è stato separato mediante aspirazione con l'ausilio di un sistema da vuoto,
- 6) e filtrato mediante un sistema filtrante composto da un filtro Büchner, munito di un filtro in fibra di vetro da 0.7 micron, collegato ad una beuta codata precedentemente preparato;
- 7) La rimozione dell'LST e dalla OPOM dal filtro è stata ottenuta lavando con acqua deionizzata il filtro con la sostanza organica e misurando la conducibilità elettrica del filtrato fino ad ottenere un valore di inferiore a 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$;
- 8) L'LST contenuto nel liquido di lavaggio è stato rigenerato;
- 9) L'OPOM è stata recuperata rimuovendola dal filtro con acqua deionizzata e l'ausilio di una spatola e trasferita in un contenitore di plastica precedentemente pesato;
- 10) Il contenitore con OPOM è stato congelato, liofilizzato e successivamente pesato. Sottratta la tara del contenitore si è ottenuta il peso della OPOM.

* tale pesata include oltre al peso della tara del barattolo e al peso del campione, il peso dell'LST residuo della precedente lavorazione;

** la punta del sonificatore deve essere immersa per almeno 1.5 cm;

Nota 1: settaggio del sonicatore e calcolo dei tempi di sonicazione

In un contenitore adiabatico (polistirolo) è stato versato una quantità nota di acqua deionizzata (1.0-1.2 l). Mediante l'ausilio di un termometro (sensibilità strumentale al decimo di grado) è stata annotata la temperatura (T_0) al tempo (t_0). Avviata la sonicazione al massimo della potenza, sono stati annotati gli incrementi di temperatura e i tempi relativi.

Sulla base dei dati ottenuti è stato ricavato il valore di power output finale in Watts ($J s^{-1}$).

Il volume del campione da sonicare (ml) è stato calcolato mediante la formula:

$$V = \text{Volume suolo} + \text{Volume LST}$$

dove:

V = volume da sonicare

Volume suolo = peso suolo iniziale/densità del suolo (Valore di densità del suolo tra 2.5 e 2.65);

Volume LST = peso del barattolo con suolo ed LST (residuo dell'estrazione dell'FPOM + 200 ml di LST) – tara barattolo – peso campione suolo iniziale. Il tutto diviso la densità dell'LST ($1.6 g/cm^3$);

Dividendo il power output (W) per il volume da sonicare (in ml) si ottiene l'energia somministrata ad 1 ml in 1 secondo.

Il tempo di sonicazione è stato ottenuto dividendo il valore di sonicazione desiderato per l'energia applicata in 1 sec per 1 ml.

2.9.3 Terza fase: Separazione della MOM con liquidi a densità crescenti

Il campione, precedentemente sottoposto all'estrazione di FPOM ed OPOM, è stato trattato con LST a densità crescente per separare le diverse frazioni di MOM.

I valori di separazione sono: 1.6-1.8, 1.8-2.0, 2.0-2.1, 2.1-2.2, 2.2-2.3, 2.3-2.4, 2.4-2.5, 2.5-2.6, il residuo è stato considerato $>2.6 \text{ g/cm}^3$. Per ogni valore di densità:

- 1) Nel barattolo da centrifuga sono stati aggiunti 180 ml di LST, messo in agitazione, fino ad ottenere la completa dispersione del campione, sonicato per 1 minuto e centrifugato in una centrifuga termostata*;
- 2) Il surnatante è stato aspirato con l'ausilio di una pompa da vuoto (il campione residuo è pronto per la successiva estrazione);
- 3) Il surnatante è stato diluito in acqua e ultracentrifugato più volte fino ad ottenere un valore di conducibilità inferiore a $50 \mu\text{S/cm}$;
- 4) L'LST contenuto nel liquido di lavaggio è stato rigenerato;
- 5) La frazione densitometrica così recuperata è stata trasferita in un barattolo di plastica, precedentemente pesato, congelato, liofilizzato e ripesato. Sottratta la tara del contenitore si è ottenuta il peso della frazione densitometrica estratta.

*Calcolo del tempo di centrifugazione

La viscosità (μ) dell'LST, per ognuna delle densità utilizzate, è stata determinata, ad una temperatura di 24°C , mediante l'ausilio di un viscosimetro, i dati sono riportati nel grafico 2.1.

Nota la viscosità del liquido, si è calcolato il tempo di centrifuga mediante la formula:

$$\left(63 * 10^8 * \mu * \log\left(\frac{R}{S}\right)\right) / (N^2 * D^2 * D_s)$$

Dove:

μ = viscosità espressa in poises

R = distanza dall'asse centrale della centrifuga fino al bordo del barattolo da centrifuga (nb: non il tappo ma il bordo superiore del barattolo) + distanza dal bordo del barattolo al pelo libero del liquido + distanza dal pelo libero del liquido al fondo del barattolo da centrifuga.

S = distanza dall'asse centrale della centrifuga al pelo libero del liquido nel barattolo da centrifuga.

N = numero di giri a cui si vuole centrifugare.

D = diametro minimo delle particelle che si depositeranno sul fondo del barattolo da centrifuga.

Si è calcolato in tal modo il tempo di centrifuga necessario per ottenere la precipitazione di tutte le particelle con un diametro maggiore o uguale a $0.2\ \mu\text{m}$.

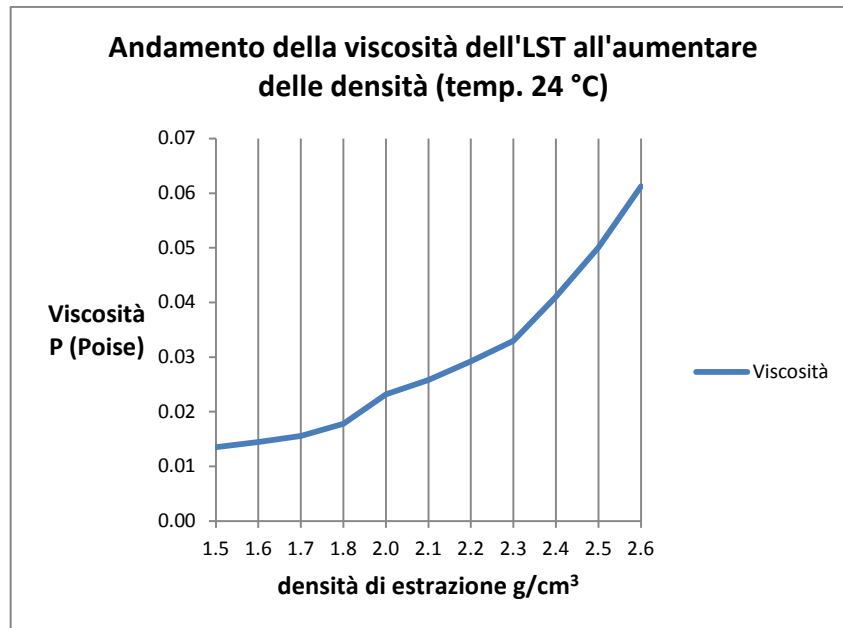


Grafico 2.1: Andamento della viscosità all'aumentare delle densità a 24 °C

Cap. 3: Risultati e discussione

3.1 Analisi morfologiche e principali proprietà chimiche dei suoli analizzati

3.1.1 Palma Campania (scheda pedologica paragrafo 3.4.1)

Il suolo di Palma Campania è ubicato a circa 350 m s.l.m. nella pianura vulcanica compresa tra i Campi Flegrei ed il Vesuvio. L'area, limitrofa ad un modesto centro abitato, è interessata da coltura intensiva di nocciolo (coltura tipica della zona). Il parent material del suolo è costituito da materiale vulcanico. Lo scavo, profondo circa 10 m, è organizzato in 6 gradoni profondi mediamente 150 cm ognuno. La sequenza di suoli ha un'età compresa tra il Neolitico e l'attuale, passando attraverso l'età del Bronzo antico e quella Romana, come datano i reperti archeologici. Le datazioni dei livelli eruttivi e dei suoli associati fanno riferimento alle indagini archeologiche (Albore Livadie, C., 1981, 1999) svolte in una cava distante circa 2 km dal sito d'indagine.

Tabella 3.1: principale proprietà chimica della cronosequenza di Palma Campania (PC)

orizzonte	profondità (cm)	pH H ₂ O	pH KCl	pH NaF	C.O. (%)	% Alo +0.5Feo	Alp	Sio	Alo	Al/Si	% ITM	Alp/Alo	Tipologia di Andosuolo
A1	0-25	6.4	5.4	9.6	1.2	1.4	0.1	0.9	0.9	0.9	4.3	0.1	silandic
A2/C (C è l'eruzione del 1944 d.C.)	25-65	7.1	5.9	9.7	0.7	1.3	0.0	0.8	0.7	0.9	3.8	0.1	silandic
A3	65-115	7.7	6.4	9.7	0.6	1.4	0.0	0.9	0.8	0.9	4.3	0.1	silandic
2Ab1 (suolo sottostante l'eruzione del 1631 d.C.)	140-155	7.9	6.8	9.8	1.1	2.0	0.1	1.5	1.3	0.9	7.0	0.0	silandic
2Ab2	155-175	7.5	6.3	9.8	1.0	2.3	0.1	1.8	1.6	0.8	8.3	0.0	silandic
2Ab3	175-205	7.6	6.3	9.7	0.4	1.8	0.0	1.5	1.2	0.7	6.2	0.0	silandic
2Bwb/2BCb	205-235	7.8	6.1	9.3	0.1	0.6	0.0	0.3	0.3	1.1	1.8	0.0	
2CBb	235-255	8.1	6.3	9.3	0.1	0.4	0.0	0.2	0.2	1.1	1.0	0.0	
3Ab (suolo sottostante l'eruzione di Pollena 472 a.C.)	380-410	8.1	6.8	9.7	0.8	1.5	0.0	0.9	1.0	1.0	4.8	0.0	silandic
3ABb	410-440	7.8	6.7	9.6	0.3	1.4	0.0	0.7	0.8	1.0	3.9	0.0	silandic
3BCb	440-460	7.8	6.5	9.6	0.4	1.1	0.0	0.5	0.7	1.3	3.1	0.0	silandic
4Ab1 (suolo sottostante l'eruzione di Pompei 79 d.C.)	502-512	7.9	6.7	9.7	0.9	0.9	0.0	0.5	0.7	1.3	3.2	0.0	silandic
4Ab2 (battuto stradale di età romana)	512-522												
4Ab3	522-565	7.9	6.7	9.7	0.9	1.1	0.0	0.7	0.9	1.2	4.3	0.0	silandic
5Ab	572-595	7.9	6.7	9.7	0.4	0.9	0.0	0.4	0.6	1.2	2.5	0.1	silandic
8Ab (suolo al di sotto dell'eruzione di Avellino tra 1600-1800 a.C.)	960-980	7.6	6.5	9.7	2.2	0.9	0.1	0.5	0.7	1.2	3.1	0.1	silandic
8Bwb/8BCb (eruzione di M. Spina tra 2300-2200 a.C.)	980-1000	7.7	6.6	9.7	1.1	0.8	0.1	0.5	0.6	1.1	2.6	0.1	silandic
9Ab1 (suolo sottostante l'eruzione di M. Spina)	1000-1011	7.6	6.5	9.7	2.4	1.2	0.1	0.7	0.9	1.2	3.9	0.1	silandic
9A2	1011-1030	7.5	6.5	9.7	2.1	1.2	0.1	0.7	0.9	1.1	4.0	0.1	silandic
9Bt	1030-1045	7.6	6.2	9.4	0.4	0.5	0.1	0.2	0.2	0.8	0.9	0.3	silandic
9BC	1045-1050	7.6	6.0	9.3	0.1	0.3	0.0	0.1	0.2	0.9	0.6	0.2	silandic

Alo, Sio, Feo = estraibili in ossalato d'ammonio acido a pH 3.

*Al/Si = (Alo - Alp)/Sio

Alp = estraibile in pirofosfato di sodio

**ITM =alofane ed imogolite

In questa crono sequenza, i diversi cicli pedogenetici presentano uno o più orizzonti organo-minerali bene espressi seguiti da orizzonti minerali poco pedogenizzati (BC o CB) e/o da un evento eruttivo (orizzonte C), per cui la sequenza degli orizzonti è del tipo A, BC/CB/Bw, C. Lo scheletro è generalmente assente. Il grado di reazione del suolo è tra neutro e sub alcalino

(pH compresi tra 7.1 e 8.1) ad eccezione dell'orizzonte superficiale sub acido (pH 6.4). Il contenuto di CO è variabile in funzione del tipo di orizzonte: gli orizzonti organo-minerali A hanno contenuti di CO variabili da 0.3 a 2.4 % mentre gli orizzonti B hanno valori più bassi (massimo 0.4%). La % di $\text{Al}_0+0.5\text{Fe}_0$ (indice di andicità, WRB, 2006) è mediamente superiore ad 1 e solo per due orizzonti supera o è pari a 2 (Ab1 ed Ab2). Tali valori indicano proprietà andiche non molto bene espresse (SSS, 2010). Tuttavia, ad eccezione dei due orizzonti più profondi, il valore è sempre maggiore di 0.4 % (valore minimo richiesto per le proprietà vitriche, WRB 2006). Il contenuto di ITM, stimato con la formula di Parfitt & Wilson (1985) varia da 2.6 a 8.3%. La % di SiO varia da 0.1 a 1.8%, ma negli orizzonti organo-minerali è sempre $\geq 0.4\%$, mentre il rapporto Al_p/Al_0 è sempre inferiore a 0.5, per cui si tratta di Andosuoli della tipologia Silandic, ossia quelli in cui prevale la presenza di minerali del tipo allofani/imogolite, rispetto alla componente metallo-humus.

3.1.2 Monteforte (scheda pedologica paragrafo 3.4.2)

Il suolo di Monteforte Irpino è ubicato a circa 500 m s.l.m. sulla parte bassa del versante est del Monte Pizzone, facente parte di un sistema collinare interno su substrato calcareo, ricoperto da apporti vulcanici (parent material). Il profilo, ricavato su di un taglio stradale, è profondo circa 5.50 m. Sono evidenti due eventi eruttivi importanti: eruzione di Avellino a 40 cm (≈ 1800 a.C.) ed eruzione di Mercato a 295 cm (≈ 8900 a.C.) che delimitano 3 cicli pedogenetici: un ciclo tutt'ora in fase evolutiva attiva e due cicli sepolti. L'uso del suolo è forestale, alternato a colture di nocciolo e castagno. Non sono presenti evidenze di ristagno idrico, pertanto il drenaggio del suolo è molto buono. La sequenza degli orizzonti è A, Bw, Bt e C, ad eccezione del ciclo evolutivo attuale caratterizzato da un unico A. Lo scheletro è costituito da pomici di piccole dimensioni, molto più abbondante negli orizzonti B rispetto agli A.

Il solum superficiale è caratterizzato da un pH fortemente acido (5.3), buon contenuto di CO (2%) e proprietà andiche ben espresse ($\%\text{Al}_0+0.5\text{Fe}_0 = 2.4$).

I solum sepolti sono caratterizzati da un pH variabile tra il sub acido e il neutro, contenuto di CO che varia da 0.6 a 1.2 % per gli orizzonti A, mentre per i B è variabile da 0.3 a 0.7%; la % di $\text{Al}_0+0.5\text{Fe}_0$ (indice di andicità, WRB, 2006) è compresa tra 1.2 e 2.0, ad eccezione del 3Btb (0.7%). Tali valori indicano proprietà andiche non molto bene espresse (USDA, 2010).

Tuttavia il valore è sempre maggiore di 0.4 % (valore minimo richiesto per le proprietà vitriche, WRB 2006).

Il contenuto di ITM, stimato con la formula di Parfitt & Wilson (1985) varia da 2.3 a 9.6%. La % di Sio varia da 0.4 a 1.8%, e tende a diminuire con la profondità, mentre il rapporto Alp/Alo è sempre prossimo a 0, per cui si tratta di Andosuoli della tipologia Silandic.

Tabella 3.2: principale proprietà chimica del suolo Monteforte Irpino - MON

profilo	orizzonte	profondità (cm)	pH H ₂ O	pH KCl	pH NaF	C O. (%)	% Alo +0.5Feo	Alp	Sio	Alo	Al/Si*	% ITM**	Alp/Alo	Tipologia di Andosuolo
Monteforte Irpino - MON	A	0-40	5.3	4.2	10.4	2.0	2.4	0.2	1.8	2.0	1.0	9.6	0.1	silandic
	pomici eruzione Avellino (1600- 1800 a.C.)	40-170	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	2Ab	170-200	7.3	5.6	9.4	0.6	1.2	0.0	0.6	1.0	1.5	3.9	0.0	silandic
	2Bwb1	200-225	6.7	5.1	9.6	0.3	1.6	0.0	1.0	1.3	1.2	5.9	0.0	silandic
	2Bwb2	225-245	6.6	5.2	9.7	0.6	2.0	0.1	1.5	1.7	1.1	8.4	0.0	silandic
	2Btb	245-295	6.9	5.1	9.7	0.6	1.9	0.1	1.5	1.7	1.1	8.2	0.0	silandic
	pomici eruzione Mercato (8900 a.C.)	295-425	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	3Ab/Bw	425-450	7.0	5.4	9.6	1.2	1.7	n.d.	0.9	1.3	1.4	5.7	0.0	silandic
	3Bwb	450-470	7.1	5.4	9.4	0.7	1.5	0.1	0.8	1.1	1.4	4.7	0.0	silandic
	3Btb	470-515	7.0	5.3	9.3	0.6	0.7	0.0	0.4	0.6	1.4	2.3	0.1	silandic
	3BCb	515-540+	7.2	5.2	9.2	0.3	1.2	0.0	0.5	0.9	1.8	3.6	0.0	silandic

Alo, Sio, Feo = estraibili in ossalato d'ammonio acido a pH 3.

*Al/Si = (Alo - Alp)/Sio

Alp = estraibile in pirofosfato di sodio

**ITM =allofane ed imogolite

3.1.3 Aremogna (scheda pedologica paragrafo 3.4.3)

Il sito è ubicato a 1425 m s.l.m, su un versante di conca intramontana moderatamente acclive, esposto a nord est. Il substrato è costituito da rocce carbonatiche, l'uso del suolo è il prato. Lo scavo del profilo, effettuato a mano, ha permesso di indagare fino a 1.75 m.

Il suolo è caratterizzato da una serie di tre orizzonti A fino a 90 cm, seguiti da una sequenza sepolta A, AB e B. Lo scheletro è assente lungo tutto il profilo. Le radici si approfondiscono fino a oltre un metro e il drenaggio dell'acqua è molto buono. Il pH del suolo è tra fortemente acido, sub acido e neutro, il contenuto di CO diminuisce con la profondità da 6.8% di A1 a 2.9% di ABb, ad oltre un metro di profondità. La % di Alo+0.5Feo (indice di andicità, WRB, 2006) è compreso tra 1.0 e 1.7. Tali valori indicano proprietà andiche non molto bene espresse (USDA, 2010). Tuttavia il valore è sempre maggiore di 0.4 % (valore minimo richiesto per le proprietà vitriche, WRB 2006). La % di ITM stimato con la formula di Parfitt & Wilson (1985) varia da 0.9 a 2.4%. Il valore di Alp/Alo è stato determinato solo per l'orizzonte Ab ed è pari a 0.2.

Tabella 3.3: principale proprietà chimica del suolo Aremogna - ARE

profilo	orizzonte	profondità (cm)	pH H ₂ O	pH KCl	pH NaF	C O. (%)	% Alo +0.5Feo	Alp	Sio	Alo	Al/Si*	% ITM**	Alp/Alo	Tipologia di Andosuolo
Aremogna ARE	A1	0-30	5.7	4.4	10.4	6.8	1.1	n.d.	0.1	0.8	6.3	0.9		
	A2	30-65	7.0	4.4	10.8	5.0	1.5	n.d.	0.2	1.2	5.7	1.4		
	A3	65-90	6.0	4.5	11.0	4.7	1.7	n.d.	0.3	1.3	4.8	1.9		
	Ab	90-115	6.1	4.5	11.1	4.3	1.7	0.3	0.3	1.4	3.2	2.4	0.2	silandic
	ABb	115-130/145	6.2	4.4	10.9	2.9	1.7	n.d.	0.4	1.3	3.3	2.8		
	Bwb	130/145-175+	6.3	4.3	10.1	0.7	1.0	n.d.	0.1	0.7	5.5	0.9		

Alo, Sio, Feo = estraibili in ossalato d'ammonio acido a pH 3.

*Al/Si = (Alo - Alp)/Sio

Alp = estraibile in pirofosfato di sodio

**ITM =allofane ed imogolite

3.1.4 Villa Vallelonga (scheda pedologica paragrafo 3.4.4)

Il profilo è ubicato a ≈ 1490 m. s.l.m. su di un pianoro montano a debole pendenza. Il substrato pedogenetico è costituito da rocce carbonatiche coperte da apporti vulcanici. L'uso del suolo è boschivo con una netta prevalenza di faggio. Lo scavo, effettuato a mano, ha permesso di indagare fino a ≈ 1.5 m. La sequenza di orizzonti è costituita da una serie di orizzonti A seguiti da orizzonti B.

Il pH del suolo, tra fortemente acido e acido, aumenta con la profondità del suolo. Il contenuto di CO è variabile da 2.7 a 5.1% per gli orizzonti A mentre è di 0.6-0.7% per i B. La %Alo+0.5Feo è sempre superiore a 2 mentre la % di Sio è variabile tra lo 0.5% degli orizzonti A a 0.4% degli orizzonti B. Non è stato determinato il contenuto di Alp; tuttavia il suolo è stato volutamente campionato nei pressi di quello analizzato da Cecchini et al. (2002), che hanno identificato per questo suolo proprietà aluandiche.

Tabella 3.4: principale proprietà chimica del suolo Villa Vallelonga - VVA

profilo	orizzonte	profondità (cm)	pH H ₂ O	pH KCl	pH NaF	C O. (%)	% Alo +0.5Feo	Alp	Sio	Alo	Al/Si*	% ITM**	Alp/Alo	Tipologia di Andosuolo
Villa Vallelonga - VVA	A1	0-5	4.8	4.1	10.2	5.1	2.8	n.d.	0.5	1.6	n.d.	3.2	n.d.	aluandic
	A2	5-25	4.8	4.1	10.3	2.9	2.8	n.d.	0.5	1.6	n.d.	3.3	n.d.	aluandic
	A3	25-45	4.6	4.1	10.4	2.7	3.1	n.d.	0.5	1.7	n.d.	3.4	n.d.	aluandic
	Ab	45-70	5.0	4.1	10.6	4.7	3.5	n.d.	0.6	2.1	n.d.	3.9	n.d.	aluandic
	2Bwb1	70-90	5.6	4.0	9.8	0.7	2.3	n.d.	0.4	0.9	n.d.	2.5	n.d.	aluandic
	2Bwb2	90-110	5.7	4.0	9.6	0.6	2.1	n.d.	0.4	0.8	n.d.	2.5	n.d.	aluandic
	2Bwb3	110-140+	5.7	4.0	9.5	0.7	2.2	n.d.	0.4	0.8	n.d.	2.5	n.d.	aluandic

Alo, Sio, Feo = estraibili in ossalato d'ammonio acido a pH 3.

*Al/Si = (Alo - Alp)/Sio

Alp = estraibile in pirofosfato di sodio

**ITM =allofane ed imogolite

3.1.5 Monte Poro (scheda pedologica paragrafo 3.4.5)

Si tratta di un suolo profondo, franco sabbioso, privo di scheletro. Esso è caratterizzato dalla presenza di orizzonti di superficie ricchi in sostanza organica che, nonostante le lavorazioni, presentano marcate proprietà andiche. L'elevato contenuto in sostanza organica e le

marcate proprietà andiche si conservano fino ad una profondità di 130cm; a tale profondità, attraverso una netta discontinuità, avviene il passaggio ad un orizzonte 2Bw che presenta una forte diminuzione sia della sostanza organica che delle proprietà andiche. I dati analitici evidenziano un suolo neutro sino ad 1 metro di profondità, da debolmente a moderatamente acido in profondità. Per il solum di superficie, il valore dell'indice % $Alo+0,5Feo$ è elevato (superiore a 4). Questi dati, in accordo con gli altri parametri chimici (pH NaF; Sio, Alp/Alo), attestano delle marcate proprietà andiche fino a 130 cm. Anche il contenuto di ITM, stimato con la formula di Parfitt & Wilson (1985), risulta più elevato (13-18%) fino a 130 cm di profondità e decresce fortemente (0-1%) in profondità (oltre i 130 cm).

Tabella 3.5: principale proprietà chimica del suolo Monte Poro - MPO

profilo	orizzonte	profondità (cm)	pH H ₂ O	pH KCl	pH NaF	C O. (%)	% Alo +0.5Feo	Alp	Sio	Alo	Al/Si*	% ITM**	Alp/Alo	Tipologia di Andosuolo
M. Poro - MPO	Ap	0-20	6.9	5.7	11.2	3.8	4.6	0.3	1.7	3.8	2.1	13.3	0.1	silandic
	Bw1	20-60/70	7.0	6.0	11.3	2.7	4.3	0.3	1.7	3.7	2.0	13.2	0.1	silandic
	Bw2	60/70-95	6.9	6.0	11.2	3.6	4.6	0.3	1.6	3.8	2.1	13.0	0.1	silandic
	Bw3	95-115	6.9	6.0	11.5	2.9	5.9	0.2	2.1	4.9	2.2	17.3	0.1	silandic
	Ab	115-140	6.1	5.2	11.7	4.1	5.0	0.5	1.6	4.1	2.3	13.4	0.1	silandic
	2Bw	140-160	6.0	4.4	9.6	0.5	0.9	0.5	0.2	0.4	n.d.	0.6	1.2	silandic
	2Bt	160-180+	5.7	n.d.	7.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	

Alo, Sio, Feo = estraibili in ossalato d'ammonio acido a pH 3.

*Al/Si = (Alo - Alp)/Sio

Alp = estraibile in pirofosfato di sodio

**ITM =allofane ed imogolite

3.2 Messa a punto del metodo di estrazione della SOM in Andosuoli campani

Come già spiegato nel capitolo dei materiali e metodi, la calibrazione del metodo di estrazione della SOM si è resa necessaria al fine d'individuare, per questa tipologia di suolo:

- 1) il valore di densità, che meglio consentisse la separazione dell'FPOM dall'OPOM e MOM;
- 2) l'intensità di sonicazione necessaria alla rottura degli aggregati ed alla separazione dell'OPOM.

3.2.1 Scelta della densità per l'estrazione della FPOM:

Determinazioni delle % di C e N

Il carbonio determinato con Analizzatore Elementare (CHNS Fisons) è stato considerato interamente C organico (CO), poiché in questi suoli sono assenti i carbonati. I risultati delle determinazioni sono stati riportati nelle figure 3.1:

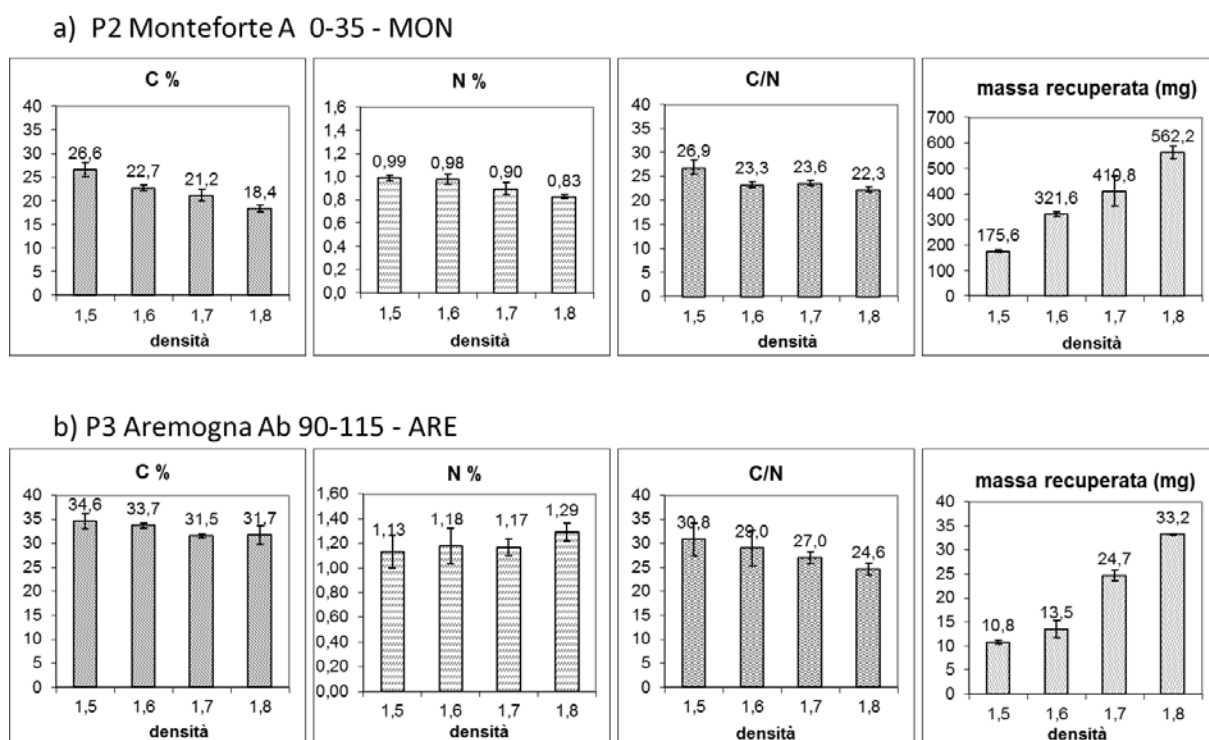


Figura 3.1: risultati delle determinazioni % di C e N nei campioni di FPOM estratti a valori di densità compresi tra 1.5 e 1.8 g/cm³ e massa (in mg) di FPOM ottenuta in seguito a separazione.

Nel caso del suolo MON (figura 3.1a), all'aumentare della densità di estrazione, da 1.5 a 1.8 g/cm³, si evidenzia una generale riduzione del contenuto % di C dell'FPOM (da 26.6 a 18.4%) e N (da 0.99 a 0.83%), ed un rapporto C/N anch'esso decrescente (da 26.9 a 22.3). Nel dettaglio, i valori % del C e del C/N risultano molto simili tra 1.6 e 1.7 g/cm³ (22.7 – 21.2 % e 23.3 – 23.6, rispettivamente), indicando una sostanziale forte similitudine tra l'FPOM

estratta a 1.6 e ad 1.7 g/cm³. La massa recuperata in seguito ad estrazione aumenta con l'incremento della densità di estrazione (passando da 175 mg per 1.5 g/cm³ a 562 per 1.8 g/cm³).

Nel caso del suolo ARE (fig. 3.1b), all'aumentare della densità di estrazione (da 1.5 a 1.8 g/cm³) il contenuto % di C registra un andamento decrescente (da 34.6 a 31.7%) , mentre i contenuti % di N sono molto simili ma debolmente crescenti (da 1.13 a 1.29%) all'aumentare della densità. Sempre all'aumentare della densità, il rapporto C/N registra un netto andamento decrescente (da 30.8 a 24.6%), mentre la massa di FPOM recuperata ha andamento crescente (da 10.8 a 33.2 mg). In dettaglio, i tenori % di C ed il C/N tra 1.5 e 1.6 g/cm³ risultano molto simili (34.6-33.7% e 30.8-29.0), indicando una maggiore similitudine tra le FPOM estratte ad 1.5 ed 1.6 g/cm³.

Pertanto, siccome nel caso di MON le variazioni nella composizione dell'FPOM si osservano per valori di densità superiori a 1.7 g/cm³ mentre per ARE la soglia sembra essere 1.6 g/cm³ si sceglie di scartare i valori di densità estremi (1.5 e 1.8 g/cm³) ed utilizzare il valore 1,6 g/cm³ che risulta anche essere quello più frequentemente utilizzato in letteratura (Baisden et al., 2002; Golchin et al.,1994; Mikutta et al., 2010; Cerli et al.,2012).

3.2.2 Scelta dell'intensità di sonicazione per l'estrazione dell'OPOM

Analisi C e N

Al fine di separare la sostanza organica occlusa negli aggregati (OPOM), il campione di suolo, precedentemente privato della FPOM, è stato sottoposto a sonicazione. I dati sono riportati nelle figure 3.2 e 3.3.

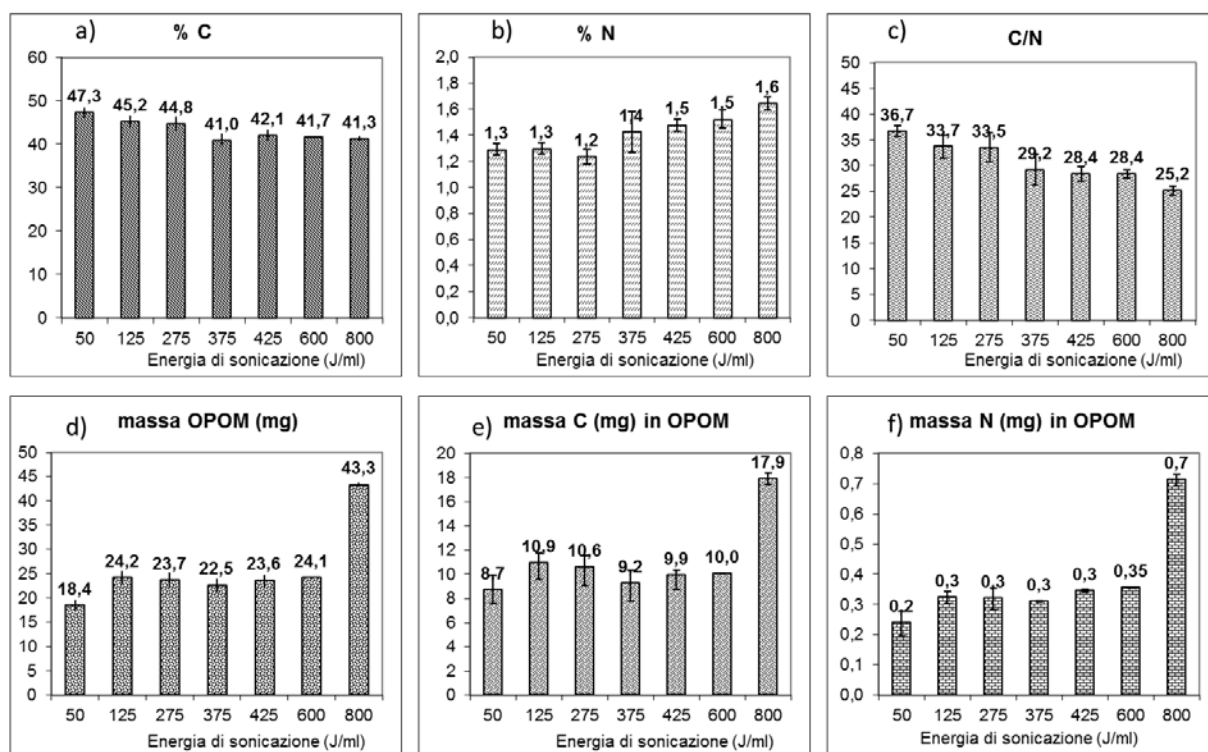


Figura 3.2: C%, N% e C/N misurati nelle OPOM di MON

I risultati relativi al suolo MON mostrano che la % di C (fig. 3.2 a) tende a diminuire all'aumentare della intensità di sonicazione in modo non costante (da 47.3 a 41.3 %): è più accentuata per le sonicazioni iniziali (da 47.3 % per la sonicazione a 50 J/cm³ a 44.8 % per 275 J/cm³), mentre tende a essere meno pronunciata per i valori di sonicazione più elevati (da 41.7 % per la sonicazione a 600 J/cm³ a 41.3 % per la sonicazione a 800 J/cm³). Viceversa la % di N (fig. 3.2b) tende ad aumentare, dopo una prima fase stabile (per le sonicazioni da 50 a 275 J/cm³), con l'aumentare delle sonicazioni (fino ad un massimo di 1.6 % per la sonicazione a 800 J/cm³). Il rapporto C/N (fig. 3.2c) ci mostra un andamento generale decrescente all'aumentare delle sonicazioni, ma è possibile individuare 4 gruppi di rapporti C/N, che sottintendono probabilmente differenze nel tipo di sostanza organica: 1) estratta dopo sonicazione a 50 J/cm³ (C/N = 36.7); 2) estratta fino a 275 J/cm³ (C/N = 31–33.7); 3) estratta fino a 600 J/cm³ (C/N = 28–29); 4) estratta dopo sonicazione a 800 J/cm³ (C/N = 25). Per quanto riguarda, invece, le masse dell'OPOM, del C e dell'N le uniche significative differenze si rilevano tra le OPOM ottenute con sonicazioni a 50 J/cm³ rispetto al gruppo ottenuto tra 125-600 J/cm³ e tra questo gruppo e quello ottenuto ad 800 J/cm³ (vedi figura 3.2 d,e,f). In particolare, la variazione di sonicazione tra 600 e 800 J/cm³ comporta un aumento della massa di OPOM recuperata da 24.1 a 43.3 mg, della massa di C (da 10 a 17.9 mg) e N (da 0.35 a 0.7 mg).

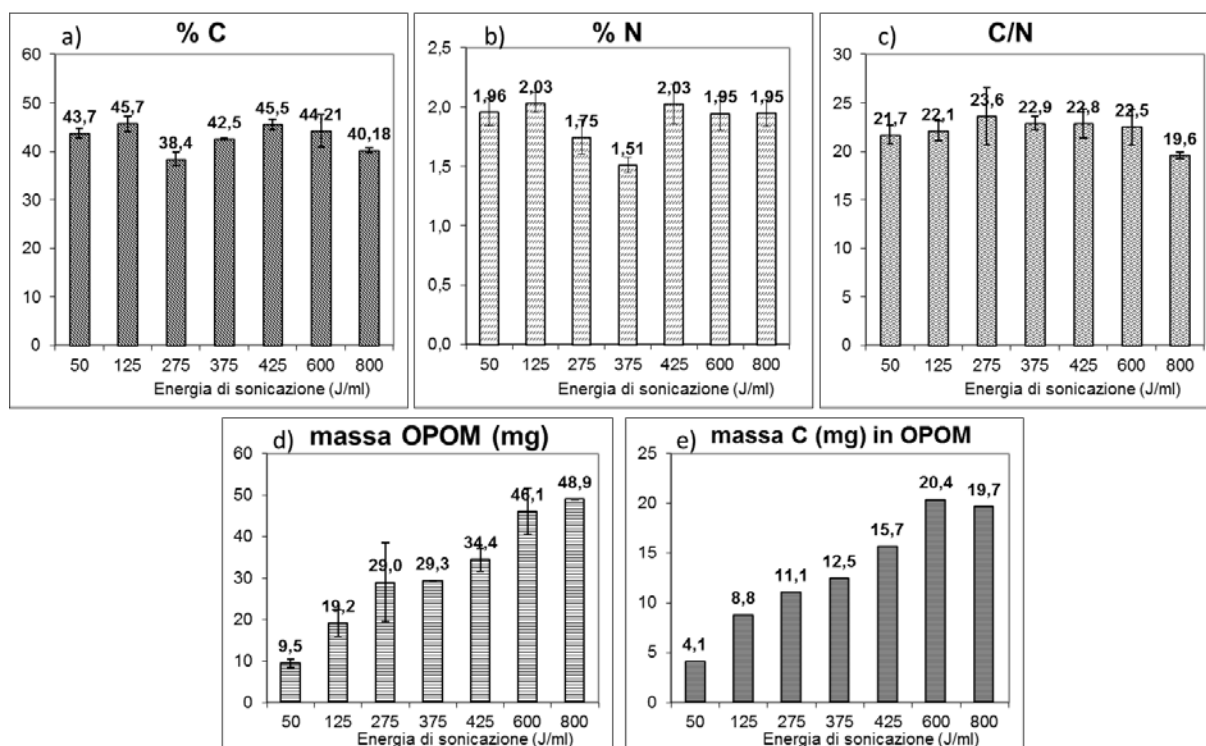


Figura 3.3: C%, N% e C/N misurati nelle OPOM di ARE

I risultati relativi al suolo di ARE mostrano che la % di C e N (fig. 3.3 a, b) hanno andamento discontinuo all'aumentare dell'energia di sonicazione utilizzata. Tuttavia, anche nel suolo ARE, così come in quello MON, si evidenzia una significativa diminuzione del contenuto % di C e N per le OPOM estratte ad 800 rispetto a 600 J/cm³ (vedi figura 3.3 a e b), così come del rapporto C/N (3.3 c). Invece, per quanto riguarda la massa di OPOM estratta (fig. 3.3d), si osserva che essa aumenta con l'aumentare delle intensità di sonicazione, così come la massa di C estratta (fig. 3.3e), fino a 600 J/cm³ (da 9.5 a 96.1 mg la massa di OPOM, da 4.1 a 20.4 mg la massa di C). Alla sonicazione successiva (800 J/cm³), la massa di OPOM aumenta lievemente (da 46.1 a 48.9 mg), mentre quella del C addirittura si riduce lievemente (da 20.4 a 19.7 mg). In sintesi, pur nella diversità degli andamenti dei contenuti % di C e N, per entrambi gli orizzonti analizzati le differenze più importanti in termini di contenuti % di C e N, di rapporto C/N e di masse di OPOM recuperate dopo sonicazione, si registrano a partire da intensità di sonicazione di 800 J/cm³.

Granulometria laser: messa a punto del metodo di ridispersione dei campioni sonicati

Le curve granulometriche per i trattamenti di ridispersione testati (vedi par 2.3.1.1 per dettagli) sono riportate in figura 3.4. Per ogni trattamento sono state testate due intensità di sonicazione: 275 (verde) e 300 (blu) J/cm³.

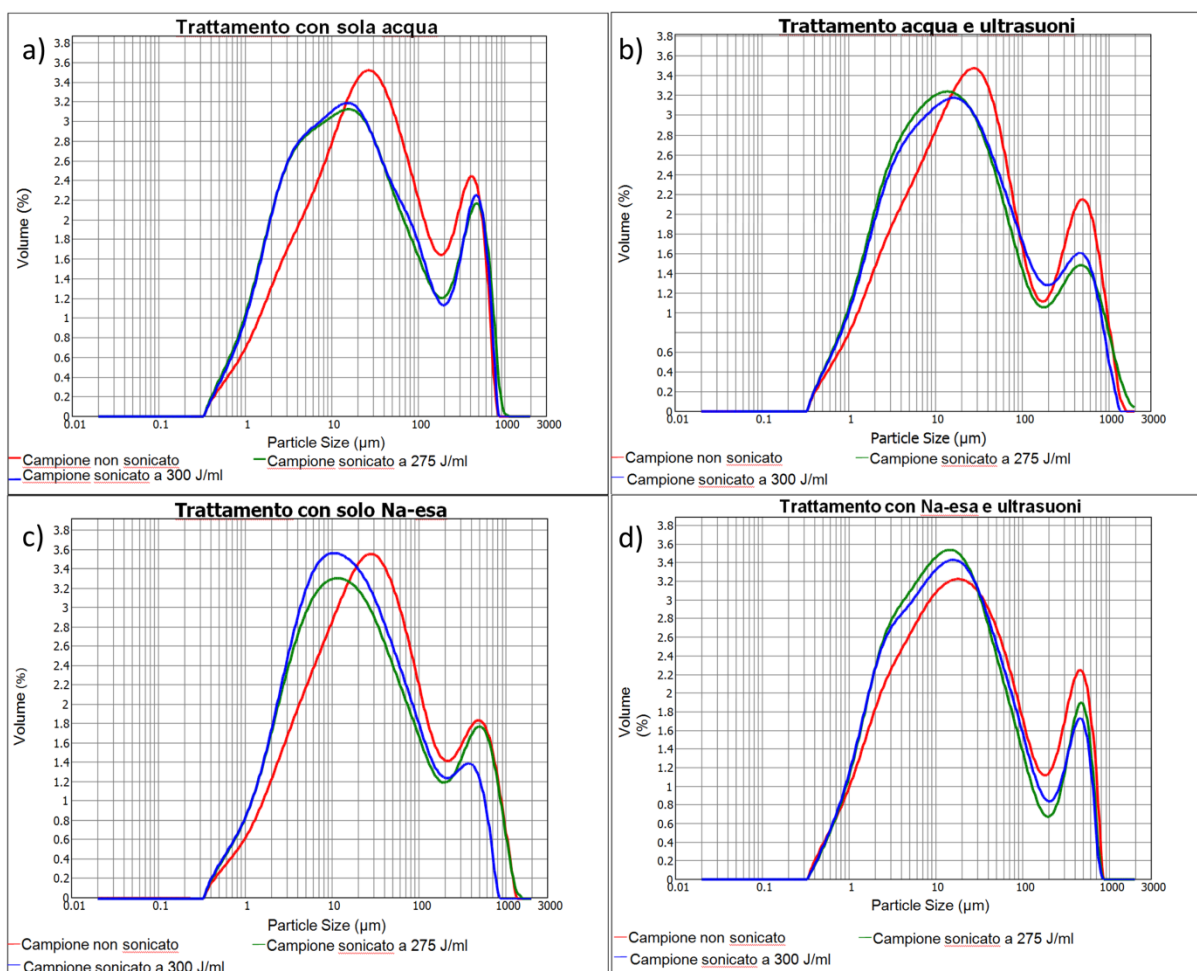


Figura 3.4: Curve granulometriche relative ai diversi trattamenti testati per la ridispersione del campione

I risultati mostrano che, ad eccezione della dispersione con Na-esa e ultrasuoni, le curve granulometriche dei campioni non sottoposti a sonicazione per l'estrazione dell'OPOM (campione non sonificato-curva rossa), ma dispersi con i diversi metodi, hanno lo stesso andamento. Queste curve sono essenzialmente bimodali, con un picco a circa 25 ed uno a 500 μm. Nell'ambito di ciascun trattamento (fig. 3.4 a,b,c,d), le curve granulometriche ottenute dai campioni sonicati a diversa intensità (275 e 300 J/cm³) presentano lo stesso andamento. Nelle curve dei campioni trattati, in generale la posizione del picco della frazione più grossolana (500 μm) tende a rimanere invariata, ma se ne riduce d'intensità,

indicando che la quantità (%) delle particelle grosse diminuisce, quindi l'effetto disperdente del trattamento è raggiunto. campioni sonicati. I diversi trattamenti di dispersione influiscono diversamente sulle frazioni più fini. Dal confronto tra le curve dei campioni non sonicati con quelli sonicati e dispersi con Na-esa ed ultrasuoni (fig. 3.4d), si evidenzia solo una sostanziale variazione quantitativa delle popolazioni già presenti nella curva del non sonificato. Nel caso del campione disperso con solo Na-esa, la popolazione a 25 µm del non sonificato è sostituita da una curva ampia e centrata a 10 µm. Per il trattamento con acqua e ultrasuoni (fig. 3.4b), le curve granulometriche dei campioni sonicati rispetto al campione non sonificato mostrano un andamento simile a quello del solo Na-esa, sebbene il picco a 10.5 µm mostri anche una lieve gobba spostata verso le dimensioni più fini. Tale gobba risulta molto meglio evidente dopo il trattamento di dispersione con sola acqua (fig. 3.4 a) e viene interpretata come dovuta ad una seconda popolazione con dimensione a 4 µm circa. E' stato testato il Na-esametafosfato (NaPO_3)₆ come possibile agente di dispersione dei campioni sonicati per l'estrazione della MOM, poiché esso rappresenta il disperdente previsto dalle metodiche ufficiali per le analisi granulometriche dei suoli (USDA, 2004; Mipaf, 2000). E' noto, però, che per i suoli andici il suo utilizzo può indurre una sottostima delle frazioni fini, (Mizota & van Reeuwijk 1989), dovuta alla flocculazione provocata dal gruppo esametafosfato (caricato negativamente) in presenza di minerali a carica variabile (ad es. minerali a basso ordine cristallino). A questo effetto flocculante possono probabilmente attribuirsi i risultati poco soddisfacenti ottenuti in seguito alla dispersione dei campioni sopra mostrati (fig. 3.4 c,d).

Pertanto, il trattamento di agitazione con sola acqua per una notte (figura 3.4a) si ritiene sia quello che meglio ridisperde i campioni sonicati per l'estrazione dell'OPOM, sui quali si vuole valutare l'effetto delle sonicazioni sulla rottura degli aggregati..

Granulometria laser: risultati delle analisi sui campioni sonicati

Le curve granulometriche delle MOM, ossia delle frazioni di suolo private dell'FPOM e poi sonicate per l'estrazione dell'OPOM, degli orizzonti MON e ARE sono riportate in figura 3.5.

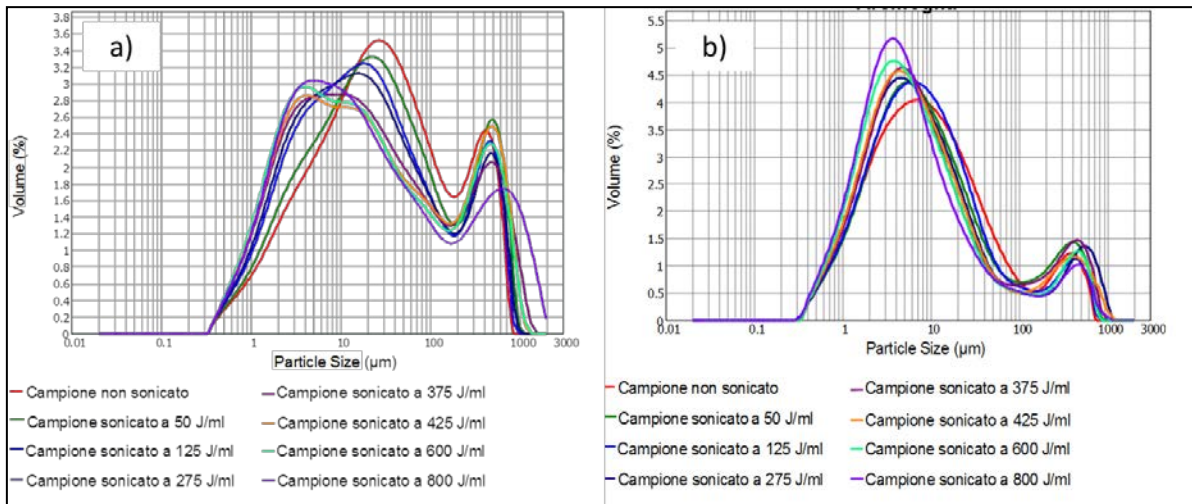


Figura 3.5: Distribuzione granulometrica delle MOM di MON (a) e ARE (b) dopo sonicazione.

Le curve granulometriche relative alle MOM di MON (fig. 3.5 a) mostrano una distribuzione bimodale (picco a 25 e 450 μm) per il campione non sonicato e per quello sonicato a 50 J/cm^3 . Le curve dei campioni sottoposti ad intensità di sonicazione maggiore (da 125 J/cm^3 , in poi) il picco della frazione fine si sposta verso le dimensioni più fini e si separa in due (10.5 e 3.5 μm circa nel trattato a 600 J/cm^3). Il trattamento a 800 J/cm^3 , per la parte fine, è caratterizzato da una curva del tutto simile a quella ottenuta a 600 J/cm^3 , indicando che questo incremento dell'intensità di sonicazione non comporta un'ulteriore diminuzione delle dimensioni delle particelle; la parte di curva relativa alla frazione grossolana presenta invece un andamento anomalo rispetto agli altri trattamenti, con un picco ampio e centrato a circa 600 μm , che si può spiegare sia con una variabilità del campione, nonostante la quartatura, sia con una cattiva dispersione del campione.

Anche le curve granulometriche relative alle MOM di ARE (fig. 3.5b) mostrano una distribuzione bimodale delle particelle. Con l'aumento dell'intensità di sonicazione si evidenziano due fenomeni i) la traslazione della popolazione prevalente con picco a circa 7 μm del non sonicato verso le particelle di dimensioni minori (picco a 3.5 μm per le sonicazioni a 600 e 800 J/cm^3); ii) un aumento % della frazione granulometrica più fine.

In entrambi i casi la dimensione delle particelle non sembra ridursi ulteriormente dopo sonicazione a 600 J/cm^3 , in quanto ad 800 J/cm^3 ne aumenta solo la % in volume (molto più evidente in ARE).

In sintesi, quindi, si ritiene che la sonicazione a 600 J/cm^3 sia quella che consenta una sufficiente rottura degli aggregati per la liberazione dell'OPOM. Tale valore è coerente con

Confrontando gli spettri FT-IR dell'FPOM con quelli dell'OPOM (fig. 3.7) si osservano invece alcune differenze: nell'FPOM, rispetto all'OPOM, è presente una maggiore frazione carboidratica (1032 cm^{-1}), mentre nell'OPOM si rileva una maggiore presenza di frazioni ricche in gruppi cabossilici (1705 cm^{-1}) rispetto alla FPOM. Ciò sembra confermare che le frazioni estratte, FPOM e OPOM, non appartengono allo stesso pool di sostanza organica.

3.2.3 Risultati

In virtù dei dati ottenuti si è deciso di utilizzare la densità 1.6 g/cm^3 per l'estrazione della FPOM e un'intensità di sonicazione di 600 J/cm^3 per l'estrazione della OPOM.

3.3 Analisi delle frazioni densitometriche separate dai campioni selezionati

3.3.1 Scelta dei campioni

La selezione dei suoli da analizzare nell'ambito della crono-sequenza di Palma Campania è stata effettuata sulla base del contenuto di C organico e di ITM. I dati riportati in tabella 3.6 hanno permesso di individuare 5 orizzonti pedologici di tipo A, di seguito riportati.

Tabella 3.6: Proprietà chimiche ed eventi eruttivi cui vengono ascritti i depositi piroclastici che ricoprono gli orizzonti scelti

Orizzonte e codice	prof. (cm)	pH H ₂ O	pH KCl	pH NaF	CO (%)	% Alo + 0.5Feo	Alp	Sio	Alo	Al/Si	% ITM	Alp/ Alo	Tipologia di Andosuolo	Eruzione di copertura
Sez A – A (attuale)	0-25	6.4	5.4	9.6	1.2	1.4	0.1	0.9	0.9	0.9	4.3	0.1	silandic	--
Sez B – Ab1 (1631 d.C.)	140-155	7.9	6.8	9.8	1.1	2.0	0.1	1.5	1.3	0.9	7.0	0.0	silandic	1631 d.C.
Sez C – Ab (472 d.C.)	357-380	8.1	6.8	9.7	0.8	1.5	0.0	0.9	1.0	1.0	4.8	0.0	silandic	472 d.C. Pollena
Sez D – Ab (79 d.C.)	472-482	7.9	6.7	9.7	0.9	0.9	0.0	0.5	0.7	1.3	3.2	0.0	silandic	79 d.C. Pompei
Sez F2 – Ab1 (2300 a.C.)	920-931	7.6	6.5	9.7	2.4	1.2	0.1	0.7	0.9	1.2	3.9	0.1	silandic	2300 a.C. M. Spina

Il primo (suolo attuale) è un orizzonte di superficie, gli altri 4 sono orizzonti organo-minerali sepolti da depositi vulcanici. In tabella sono riportati gli eventi eruttivi cui appartengono, con le relative datazioni.

Il pH in acqua, ad eccezione dell'orizzonte attuale che è sub acido, per gli altri orizzonti è neutro o sub alcalino (da 7.6 a 8.1), il pH in KCl, indice dell'acidità potenziale, è mediamente inferiore di un punto rispetto al pH in acqua per tutti gli orizzonti; il pH in NaF si attesta per tutti su valori superiori a 9.7, il che è indicativo della presenza di significative quantità di materiali a bassa cristallinità, quando i suoli non contengono carbonati o sesquiossidi (SSS, 1990). Il contenuto di CO è variabile, con il valore più elevato nell'orizzonte più profondo (2.4 %), mentre per gli altri è compreso tra 0.8 e 1.5 %. I contenuti di Alo+0.5 Feo sono sempre

superiori allo 0.4 % (limite inferiore per i Vitric Andosols, WRB, 2006), ma solo nel caso dell'orizzonte 1631 d.C. è pari al 2% e per gli altri orizzonti varia tra 0.9 e 1.5%. Il rapporto Alp/Alo è prossimo a 0 ed è comunque sempre inferiore a 0.5 per tutti gli orizzonti, quindi si tratta di Andosuoli Vitrici del tipo silandic, il che è indicativo di Al presente prevalentemente in forma di minerali a basso ordine cristallino, piuttosto che in complessi Al-humus. Il contenuto di ITM, stimato con la formula di Parfitt & Wilson (1985), è compreso tra 3.2 % nel suolo del 79 d.C. e 7% in 1631 d.C.; il suolo più profondo, con il contenuto di CO più elevato, non ha il maggior contenuto % di ITM.

3.3.2 Distribuzione della massa massa del suolo nelle frazioni estratte

Il recupero finale (inteso come la somma di tutto il materiale estratto per ogni singola frazione densitometrica) è stato valutato rispetto al peso del suolo secco (a 105°C), considerato che ciascuna frazione è ottenuta in seguito ad essiccamento del campione in liofilizzatore. I valori sono riportati in tabella 3.7:

Tabella 3.7: umidità del campione di suolo a 105°C e recupero finale

#	peso iniziale	Umidità a105 °C	peso senza umidità	recupero (g)	recupero %*
attuale	50.37	1.71	49.51	45.94	92.7
1631 d.C.	50.01	3.06	48.48	45.76	94.4
472 d.C.	52.44	2.70	51.03	48.54	95.1
79 d.C.	50.05	3.39	48.35	46.85	96.9
2300 a.C.	50.47	8.46	46.20	42.73	92.5

*recupero % = il recupero è espresso in termini di % del peso di campione impiegato nella separazione

Il recupero finale si attesta mediamente al 94%. Le perdite di campione possono essere attribuite: i) all'elevato numero di manipolazioni a cui va incontro il campione durante le varie fasi di estrazione (in particolare le fasi di travaso); ii) alla fase di liofilizzazione.

Considerata 100 la somma delle frazioni densitometriche recuperate, sono state calcolate le % di ciascuna frazione (tabella 3.8), al fine di valutare che % rappresentano del suolo.

Tabella 3.8: Masse delle frazione densitometriche ponderate sul recupero finale

	FPOM %	OPOM %	1.8 %	2.0 %	2.1 %	2.2 %	2.3 %	2.4 %	2.5 %	2.6 %	>2.6 %	FPOM+ OPOM	1.6<d≤2.4	d>2.4
attuale	0.6	0.1	1.0	1.6	1.5	1.4	2.2	2.4	12.5	17.5	59.3	0.7	10.0	89.3
1631 d.C.	0.3	0.0	0.7	1.6	2.9	2.2	3.1	3.8	17.5	9.7	58.0	0.4	14.4	85.2
472 d.C.	0.5	0.1	1.1	2.5	2.9	2.9	6.5	4.6	16.3	28.5	34.1	0.5	20.5	78.9
79 d.C.	0.2	0.0	0.5	1.8	4.3	4.2	6.1	3.7	13.4	25.2	40.6	0.2	20.6	79.1
2300 a.C.	0.2	0.1	1.5	3.8	6.7	5.1	5.8	7.6	16.0	29.3	23.8	0.3	30.6	69.1

Dalla distribuzione nelle varie frazioni si evince che:

i) la frazione libera (FPOM) è maggiormente presente nell'orizzonte attuale (0.6%) e tende a diminuire con la profondità, ad eccezione del suolo 472 d.C. in cui risulta 0.5%; nella massa di questa frazione bisogna tener conto della presenza di piccole pomici (fig. 3.8), anch'esse estratte alla densità di 1.6 g/cm^3 , in tutti gli orizzonti, eccetto in quello del suolo attuale, che comporta un piccolo aumento del peso di questa frazione, ma che non influisce nelle valutazioni sul C dell'FPOM.



Figura 3.8: FPOM campione 472 d.C. (84 = 3° replica)

ii) la quantità di OPOM estratta non varia significativamente con la profondità e rappresenta un'aliquota molto piccola delle frazioni estratte (0.1 %) e sommata all'FPOM (insieme costituiscono la frazione leggera della SOM) rappresenta sempre una quantità molto bassa del totale (<1%);

iii) in tutti gli orizzonti la maggior parte del campione si concentra nelle densità $>2.4 \text{ g/cm}^3$ con una netta prevalenza, ad eccezione di 2300 a.C., per la densità $>2.6 \text{ g/cm}^3$ (figura 3.9 e 3.10);

v) con l'aumento della profondità si nota una riduzione della massa con densità > 2.6 g/cm³, con redistribuzione delle masse nelle frazioni con densità più bassa; tuttavia la quantità maggiore è sempre concentrata nelle densità > 2.4 g/cm³ (figura 3.9 e 3.10)

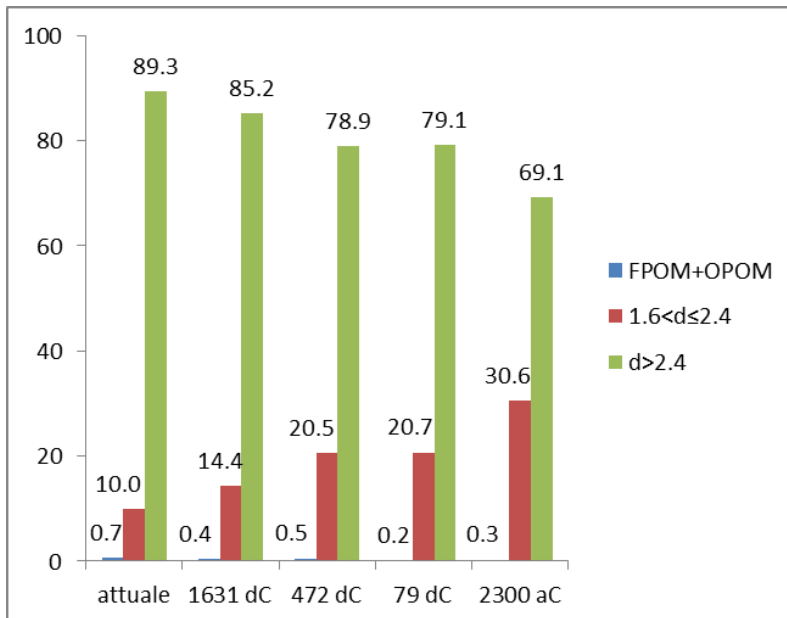


Figura 3.9: Distribuzione relativa delle frazioni densitometriche

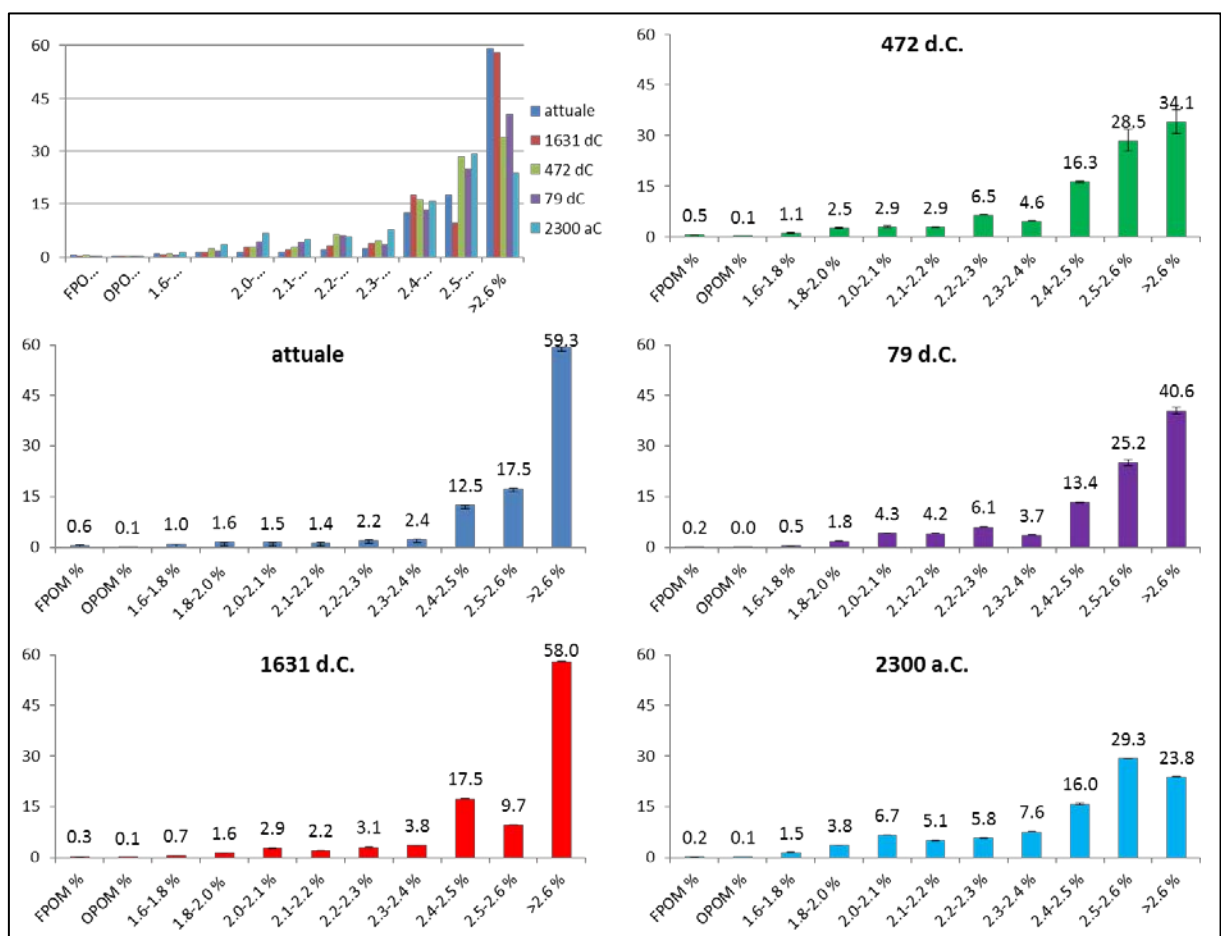


Figura 3.10: Rappresentazione su grafici delle masse ponderate delle varie frazioni densitometriche estratte

3.3.3 Analisi elementare di C e N - distribuzione del CO nelle frazioni estratte

Il carbonio determinato con Analizzatore Elementare (CHNS Fisons) è stato considerato interamente C organico (CO), poiché in questi suoli sono assenti i carbonati .

E' stata calcolata la quantità di C recuperato alla fine di tutte le separazioni, allo scopo di valutarne eventuali perdite. Si è operato innanzitutto calcolando la massa di C (mg) estratta da ciascuna frazione. La somma delle masse di C estratte da tutte le frazioni è stata rapportata a 100 g di suolo e confrontata con il contenuto di C del suolo non separato. Si valuta che (tabella 3.9) la massa di C ottenuto dopo separazione costituisce tra il 63 e l'82% del C del campione non separato. Questa significativa perdita di C si può spiegare o con una elevata solubilità del C nel Na eteropolitungstato (LST) usato per le separazioni o con un'elevata frazione di C solubile di questi suoli.

Tabella 3.9: calcolo del C recuperato in seguito alle separazioni e confronto con il campione di partenza

	attuale	1631 d.C.	472 d.C.	79 d.C.	2300 a.C.
C nel campione di suolo non separato (g C/100 g suolo)	1.33	0.85	0.84	0.78	2.57
dev.st.	0.03	0.01	0.02	0.01	0.12
ΣC nelle frazioni separate (g)	0.86	0.60	0.66	0.64	1.62
perdita C (g)	0.46	0.24	0.19	0.14	0.94
C recuperato (%)	65.07	71.31	77.93	82.36	63.35

In tabella 3.10 (plottati in figura 3.11), si riportano i dati di C, N e rapporto C/N per le singole frazioni estratte.

Tabella 3.10: C%, N% e rapporto C/N delle frazioni estratte

	frazione leggera		frazionamento densitometrico della frazione pesante (g/cm ³)								
	FPOM	OPOM	1.6-1.8	1.8-2	2-2.1	2.1-2.2	2.2-2.3	2.3-2.4	2.4-2.5	2.5-2.6	> 2.6
attuale											
C (%)	15.78	38.92	14.35	11.11	6.39	4.99	3.16	2.47	0.44	0.28	0.15
Std dev.	1.08	3.09	0.76	0.38	0.12	0.31	0.12	0.18	0.05	0.05	0.01
N (%)	1.38	2.53	1.46	1.21	0.73	0.62	0.39	0.30	0.05	0.03	0.02
Std dev.	0.12	0.32	0.09	0.05	0.05	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
C/N	11.47	15.39	9.84	9.16	8.73	8.05	8.20	8.31	8.46	9.27	8.66
1631 d.C.											
C (%)	8.21	34.96	9.60	6.38	4.17	3.53	2.95	1.44	0.16	0.17	0.06
Std dev.	0.78	1.67	0.41	0.41	0.12	0.17	0.35	0.08	0.03	0.04	0.01
N (%)	0.42	1.67	0.63	0.48	0.38	0.35	0.32	0.17	0.03	0.02	0.01
Std dev.	0.05	0.15	0.08	0.05	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.00
C/N	19.56	20.98	15.22	13.24	11.05	10.14	9.36	8.44	5.28	7.60	5.45
472 d.C.											
C (%)	11.71	39.52	12.36	5.68	3.14	2.66	0.87	0.73	0.16	0.07	0.09
Std dev.	1.41	1.25	0.56	0.13	0.12	0.03	0.05	0.04	0.04	0.01	0.03
N (%)	0.33	1.45	0.62	0.39	0.31	0.27	0.09	0.09	0.02	0.01	0.01
Std dev.	0.02	0.09	0.06	0.01	0.01	0.03	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
C/N	35.06	27.34	19.94	14.62	10.25	9.78	9.69	8.06	8.02	10.29	8.21
79 d.C.											
C (%)	5.27	21.75	8.31	6.57	3.27	2.61	1.47	1.09	0.18	0.13	0.10
Std dev.	0.22	13.33	0.28	0.27	0.18	0.08	0.18	0.10	0.03	0.01	0.02
N (%)	0.22	0.95	0.50	0.39	0.24	0.29	0.17	0.13	0.02	0.02	0.01
Std dev.	0.01	0.57	0.09	0.01	0.11	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
C/N	24.50	22.96	16.47	16.79	13.58	9.10	8.66	8.22	7.70	5.65	7.32
2300 a.C.											
C (%)	4.86	31.58	10.25	12.43	6.11	4.38	3.44	1.72	0.38	0.16	0.10
Std dev.	0.39	0.58	0.33	1.14	0.24	0.18	0.14	0.06	0.02	0.02	0.01
N (%)	0.28	1.61	0.60	0.55	0.37	0.34	0.31	0.18	0.04	0.02	0.02
Std dev.	0.06	0.12	0.09	0.07	0.04	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00
C/N	17.45	19.58	17.03	22.58	16.66	13.00	11.26	9.47	9.04	7.57	5.54
medie											
C%	9.17	33.35	10.97	8.43	4.62	3.64	2.38	1.49	0.26	0.16	0.10
N%	0.52	1.64	0.76	0.60	0.40	0.37	0.25	0.17	0.03	0.02	0.01
C/N	21.61	21.25	15.70	15.28	12.05	10.01	9.43	8.50	7.70	8.08	7.03

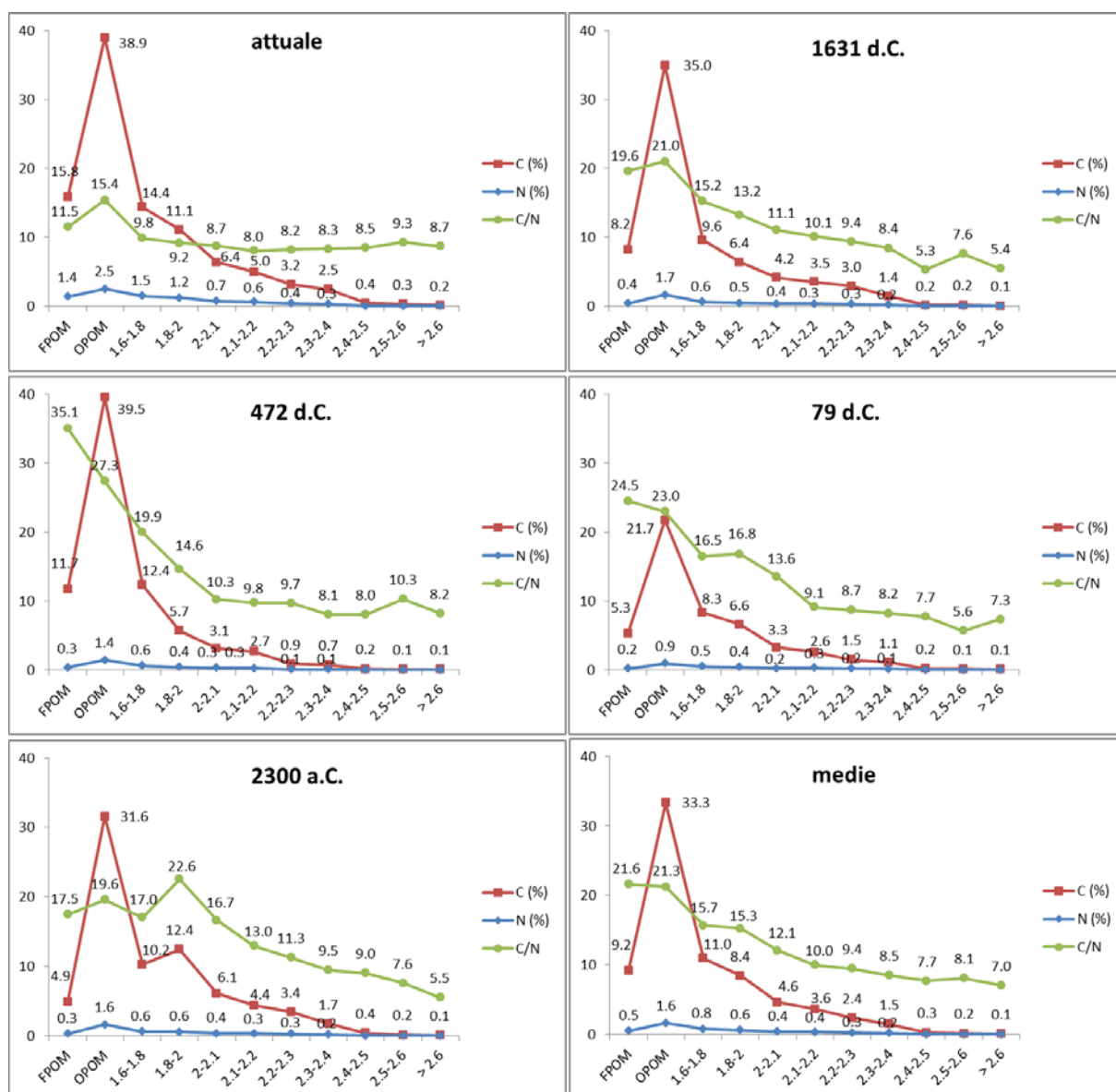


Figura 3.11: C%, N% e rapporto C/N delle frazioni densitometriche estratte

Dai risultati delle analisi del C nelle diverse frazioni si osserva che, in tutti i suoli analizzati, la frazione con il tenore maggiore di C è l'OPOM, con valori che variano da un minimo di 21.7% per il campione 79 d.C. ad un massimo di 39.5% per il campione 472 d.C. L'FPOM con il contenuto più elevato di C è quella del suolo attuale (15.3%), che, come detto in precedenza, non contiene pomici. Siccome la presenza di pomici, difficili da quantificare perché talvolta frantumate e non separabili completamente rispetto alla frazione organica, induce errori nella determinazione del % C dell'FPOM, si preferisce non discutere i dati relativi al C dell'FPOM e si rimanda alla discussione del C/N e delle masse di C misurate per l'FPOM. Per quanto riguarda la MOM, il contenuto maggiore di C viene misurato per la frazione 1.6-1.8 g/cm³, con valori che oscillano tra 14.4% del suolo attuale e 8.3 % del suolo 79 d.C. Unica eccezione è il campione 2300 a.C., per il quale il tenore maggiore di C è

associato alla frazione 2.0 g/cm^3 (12.4 % rispetto a 10.2 % della frazione $1.6-1.8 \text{ g/cm}^3$). All'aumentare della densità di estrazione si evidenzia una progressiva diminuzione del contenuto di C, che diviene inferiore allo 0.5% nelle frazioni con densità $> 2.4 \text{ g/cm}^3$. I risultati delle analisi dell'N mostrano che in tutti i suoli il tenore maggiore di N è associato all'OPOM, con valori compresi tra 2.5% del suolo attuale e 0.9 % del 79 d.C. Nelle frazioni separate della MOM, all'aumentare della densità di estrazione, si evidenzia una progressiva diminuzione del contenuto di N%. Il campione di superficie (attuale) presenta un contenuto di N% superiore a quello degli altri orizzonti, come si evince dal confronto delle diverse frazioni separate e dalle medie (Tabella 3.5).

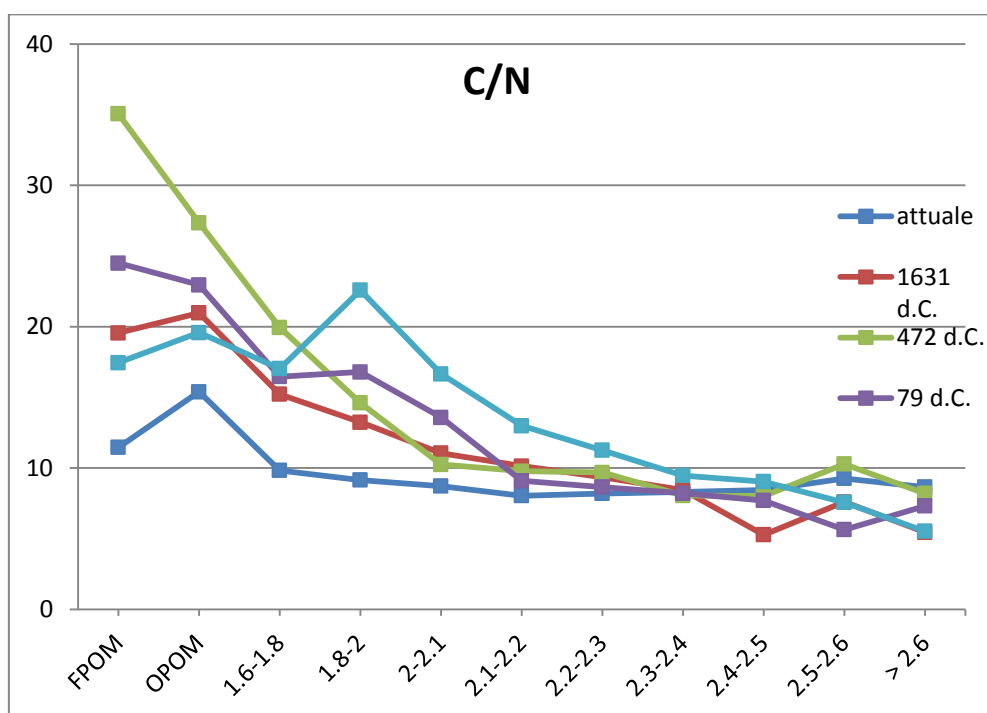


Figura 3.12: Rapporto C/N delle frazioni estratte

Per quanto riguarda il rapporto C/N, generalmente nei suoli analizzati i valori maggiori si registrano per le frazioni FPOM e OPOM (in media 22 e 21, rispettivamente), ad eccezione di 2300 a.C. in cui il valore massimo è associato alla densità 2.0 g/cm^3 . Il suolo che ha le FPOM e OPOM con i rapporti C/N più bassi è, come ci si aspettava, quello attuale (11.47 e 15.39, rispettivamente), visto che l'apporto di sostanza organica "fresca", ricca di N, è ancora attivo. I suoli che mostrano, invece, i valori più alti di C/N sono il 472 d.C. (35.06 e 27.34, FPOM ed OPOM) e 79 d.C. (24.50 e 22.96, FPOM ed OPOM). Siccome si tratta di suoli che presumibilmente non sono il risultato di lunghi periodi di pedogenesi (il primo circa 400 anni; il secondo, compreso tra l'eruzione del 79 d.C. e l'eruzione definita AP1, non dovrebbe aver

“pedogenizzato” per più di 1500 anni), risulta difficile attribuire tali rapporti a forme di sostanza organica “chimicamente molto evolute” e si pensa piuttosto che questi alti rapporti C/N siano causati dalla presenza di piccoli frammenti di carboni estratti nelle frazioni più leggere. D’altra parte, la presenza di carboni in questi suoli è plausibile, visto che si tratta di suoli coltivati dall’uomo in epoche preistoriche e che sono stati ricoperti da prodotti piroclastici arrivati anche “caldi”, producendo carboni. In alcuni casi il rapporto C/N dell’FPOM è inferiore a quello dell’OPOM (suolo attuale, 1631 d.C., 2300 a.C.), negli altri è superiore, con. Il rapporto C/N della MOM presenta i valori più elevati nelle frazioni con densità più bassa e decresce con l’aumentare della densità, seguendo l’andamento decrescente del C%, sebbene in quasi tutti i suoli si evidenzia una discontinuità nell’andamento decrescente in corrispondenza della densità 2.5-2.6 g/cm³

Se si vuole considerare che l’attività microbica viene esaltata dalla disponibilità di azoto e la sostanza organica con rapporto C/N inferiore a 20 può soddisfare le esigenze delle entità biotiche (Violante, 2002), tutte le frazioni della MOM (che hanno rapporti C/N quasi sempre inferiori a 20) possono essere considerate “disponibili” per i microorganismi del suolo; solo il suolo più antico (2300 a.C.) mostra valori generalmente superiori alla media, dalle frazioni con densità 1.6 a 2.5 g/cm³, ma sempre inferiori a 20. Per quanto riguarda FPOM ed OPOM, ad eccezione del suolo attuale, queste frazioni sono caratterizzate da rapporti C/N molto prossimi a 20, o addirittura molto superiori (nel caso del 472 d.C.), quindi si ritiene che queste frazioni siano portatrici di SO chimicamente più stabilizzata rispetto alla MOM.

Si è voluto valutare che % del C totale del suolo rappresenta ciascun pool di SO estratto. E’ stata calcolata che percentuale di C del suolo è contenuta in ciascuna frazione (tabella 3.11 e figura 3.13).

Tabella 3.11: % di C della frazione rispetto al C totale del suolo

% C della frazione/ C del suolo	FPOM	OPOM	1.6- 1.8	1.8- 2.0	2.0- 2.1	2.1- 2.2	2.2- 2.3	2.3- 2.4	2.4- 2.5	2.5- 2.6	>2.6	FPOM+ OPOM	1.6<d≤2.4	d>2.4
attuale	10.95	2.32	15.94	18.70	10.27	7.40	7.30	6.26	5.94	5.24	9.68	13.27	65.87	20.86
1631 d.C.	4.09	2.95	11.07	15.52	19.10	12.27	14.34	8.58	4.25	2.52	5.31	7.04	80.88	12.08
472 d.C.	8.26	3.25	19.04	20.76	13.42	11.07	8.22	4.93	3.74	2.96	4.36	11.51	77.43	11.06
79 d.C.	1.43	1.60	6.73	17.93	21.10	16.62	13.57	6.10	3.67	4.94	6.32	3.03	82.04	14.93
2300 a.C.	0.61	1.26	9.00	26.60	23.45	12.72	11.34	7.48	3.49	2.68	1.37	1.87	90.59	7.54

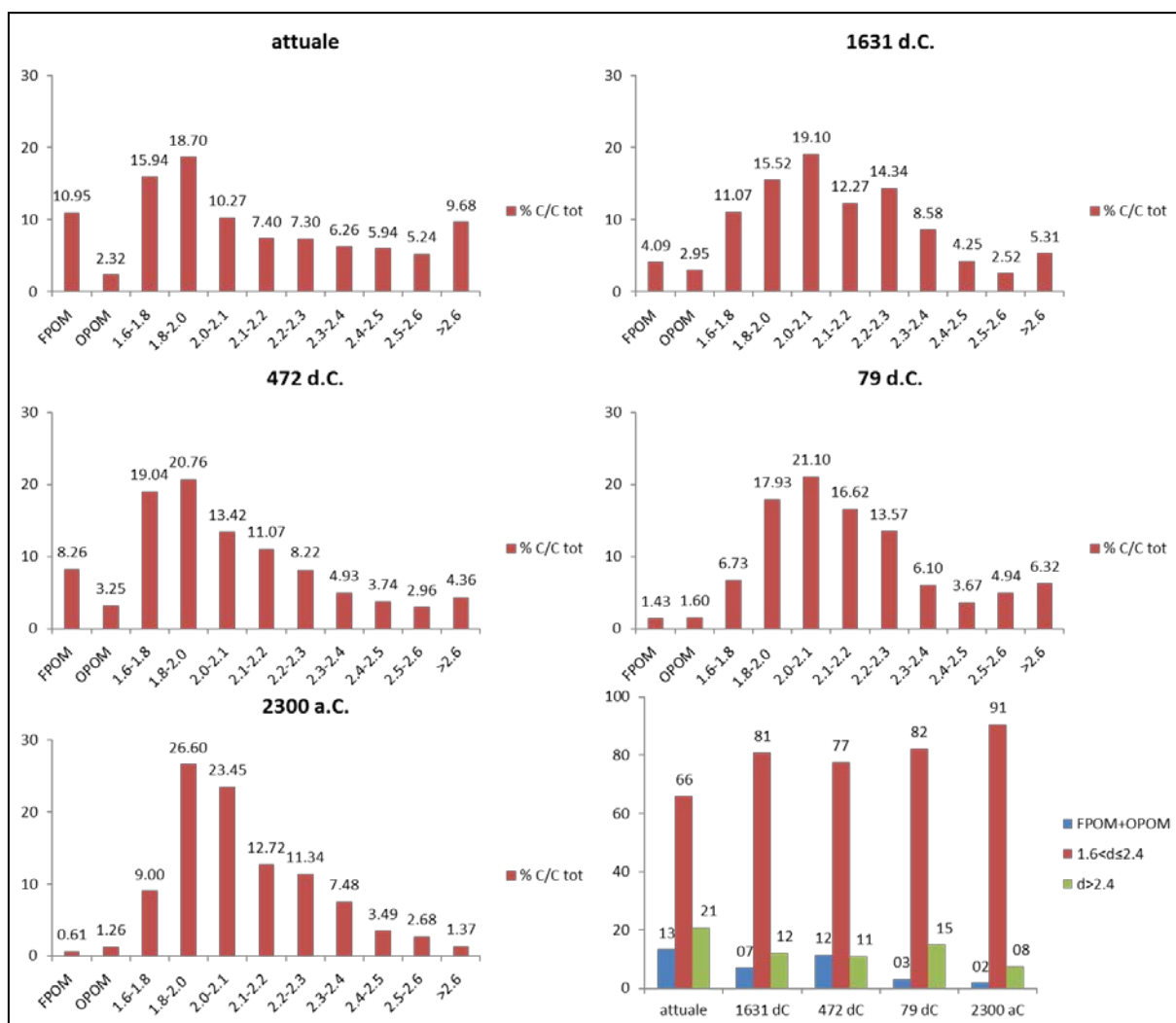


Figura 3.13: CO ponderato per frazione densitometrica (% C della frazione/ C totale del suolo)

Dai risultati (tab. 3.11 e fig. 3.13) si evince che i) il contenuto di CO della frazione leggera (FPOM e OPOM) rappresenta una percentuale minima (dal 13.3% all'1.9% del C totale del suolo (tabella 3.6 e figura 3.13) e che, quindi, la quantità maggiore di SOM (oltre l'85%) è associata alla frazione minerale (MOM), ii) la frazione leggera si riduce con la profondità (13.3% nel suolo attuale e 1.9% in 2300 a.C.), iii) nell'ambito della MOM, la maggiore quantità di C è contenuta nelle frazioni comprese tra 1.8 e 2.4 g/cm³ (dal 65.9 al 90.6 %) e tende ad aumentare con la profondità (65.9 nel suolo attuale e 90.6 % in 2300 a.C.); quindi il contenuto di C delle frazioni estratte a densità > 2.4 g/cm³ rappresenta solo dal 7 al 21% del C totale del suolo.

3.3.4 distribuzione degli ITM – analisi chimiche selettive

Il contenuto percentuale di ITM (Imogolite-Type Material) è stato stimato con la formula di Parfitt (1985) per ogni singola frazione di MOM estratta da ogni suolo, e riportato nella tabella 3.12; il suo l'andamento è stato rappresentato in figura 3.15.

Tabella 3.12: % ITM nelle frazioni di MOM estratte a diversi ranges di densità, da 1.6 a 2.6 g/cm³.

% ITM	1.6-1.8	1.8-2.0	2.0-2.1	2.1-2.2	2.2-2.3	2.3-2.4	2.4-2.5	2.5-2.6	>2.6
attuale	15.62	17.14	6.37	10.10	6.34	3.94	1.54	n.d	n.d
1631 d.C.	21.20	19.73	17.33	19.03	18.25	11.67	2.15	3.32	9.49
472 d.C.	9.57	8.16	10.12	9.39	3.73	2.92	1.48	n.d	n.d
79 d.C.	14.38	10.33	13.90	14.86	9.06	5.43	1.55	n.d	n.d
2300 a.C.	10.62	7.45	7.17	7.01	7.07	4.25	1.25	0.47	0.72

Il contenuto di ITM più elevato si misura nel suolo 1631, per il quale dalla densità 1.6 a quella 2.3 g/cm³ essi rappresentano circa il 20% della frazione. Come in tutti gli altri suoli, questo contenuto decresce all'aumentare della densità di estrazione.

Per spiegare la presenza di ITM in frazioni con diverse densità (da 1.6 a 2.5 g/cm³), è possibile ipotizzare che i) gli ITM abbiano densità costante e la quantità di SO ad essi associata non sia la stessa in ogni frazione, ma decresca con l'aumentare della densità, ii) a parità di quantità di SO associata agli ITM e di densità di ITM, vari la densità della SO, iii) gli ITM abbiano densità variabile. Considerando l'ipotesi i) con la densità degli ITM costante (circa 2.6 g/cm³, Wada & Wada, 1977), abbiamo calcolato come il rapporto C/ITM varia con la densità, dove C è g di C su 100 g di suolo e ITM è g di ITM su 100 g di suolo.

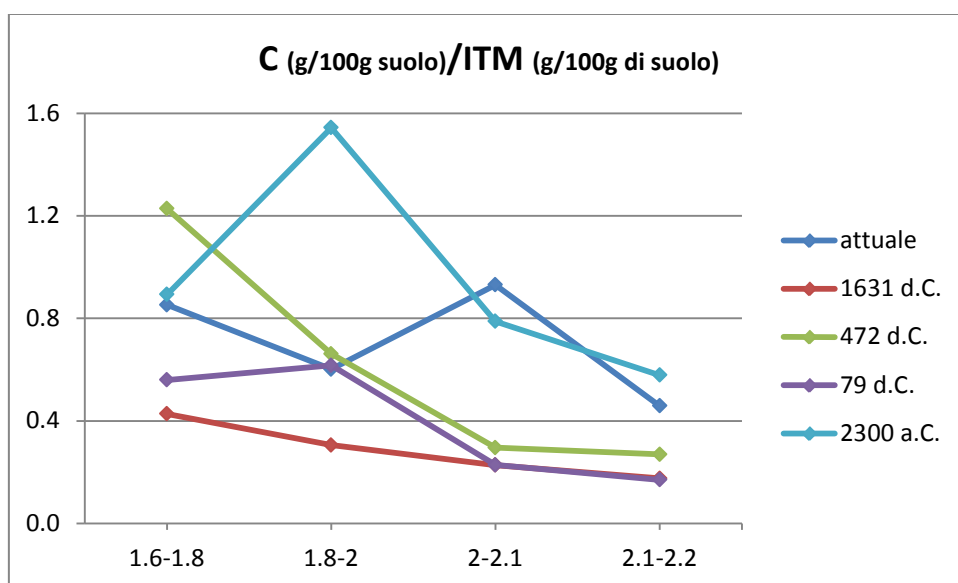


Figura 3.14: rapporto C/ITM al variare delle densità di estrazione

Tabella 3.13: C (g/100g suolo)/ITM (g/100g di suolo)

	1.6-1.8	1.8-2	2.0-2.1	2.1-2.2
attuale	0.85	0.60	0.93	0.46
1631 d.C.	0.43	0.31	0.23	0.18
472 d.C.	1.23	0.66	0.30	0.27
79 d.C.	0.56	0.62	0.23	0.17
2300 a.C.	0.89	1.54	0.79	0.58

I risultati (tabella 3.13 e figura 3.14) mostrano un trend di diminuzione del rapporto C/ITM con l'aumentare della densità, che sembra indicare una riduzione della massa del C a parità del contenuto di ITM, che può spiegare l'aumento della densità dei complessi organo-minerali.

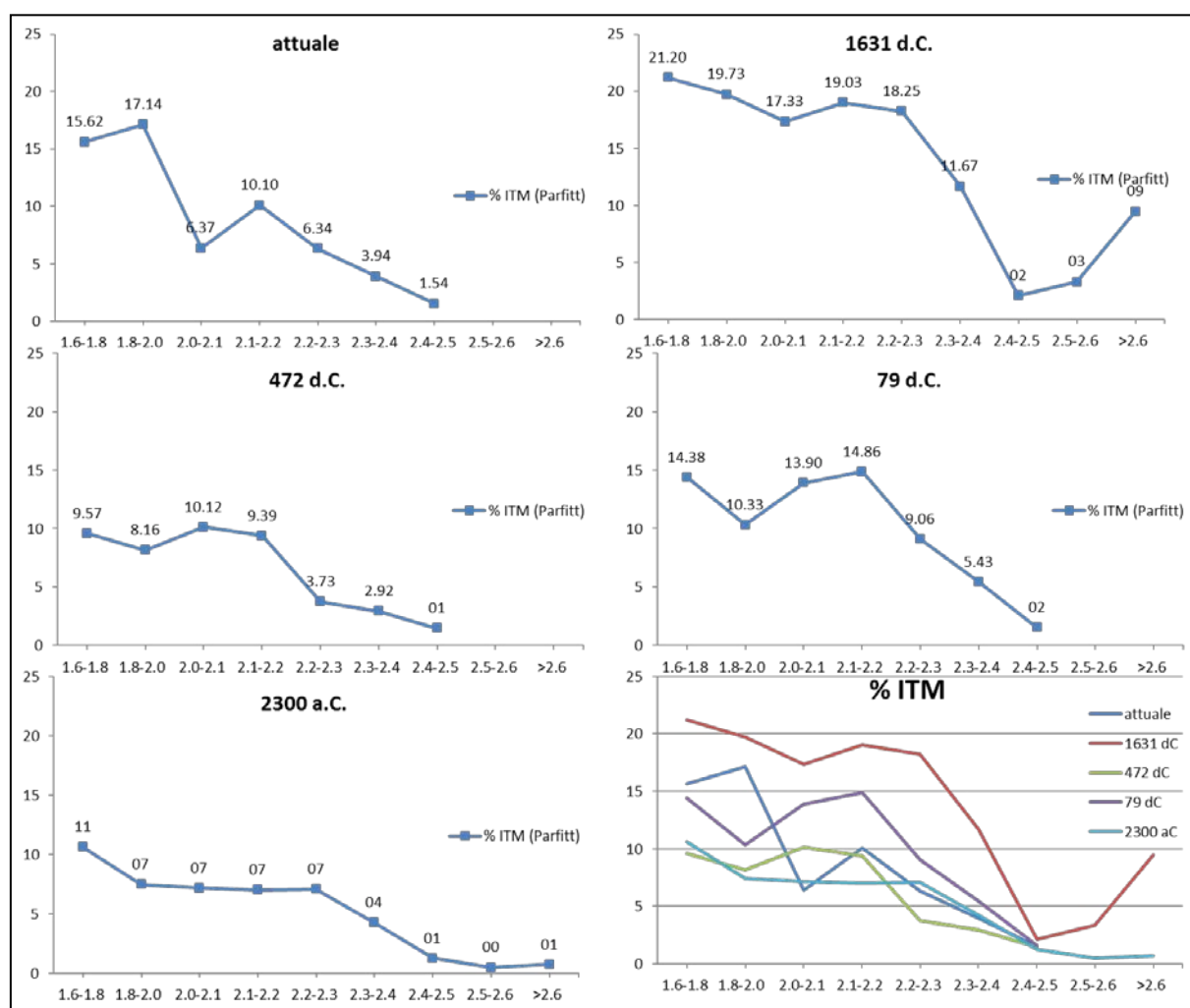


Figura 3.15: % ITM nelle frazioni di MOM estratte a diversi ranges di densità, da 1.6 a 2.6 g/cm³

Confrontando, per ogni frazione estratta, il contenuto percentuale di ITM e il contenuto di C (figura 3.16) si osservano andamenti molto simili tra ITM e C, con le quantità maggiori di C associate al maggiore contenuto percentuale di ITM.

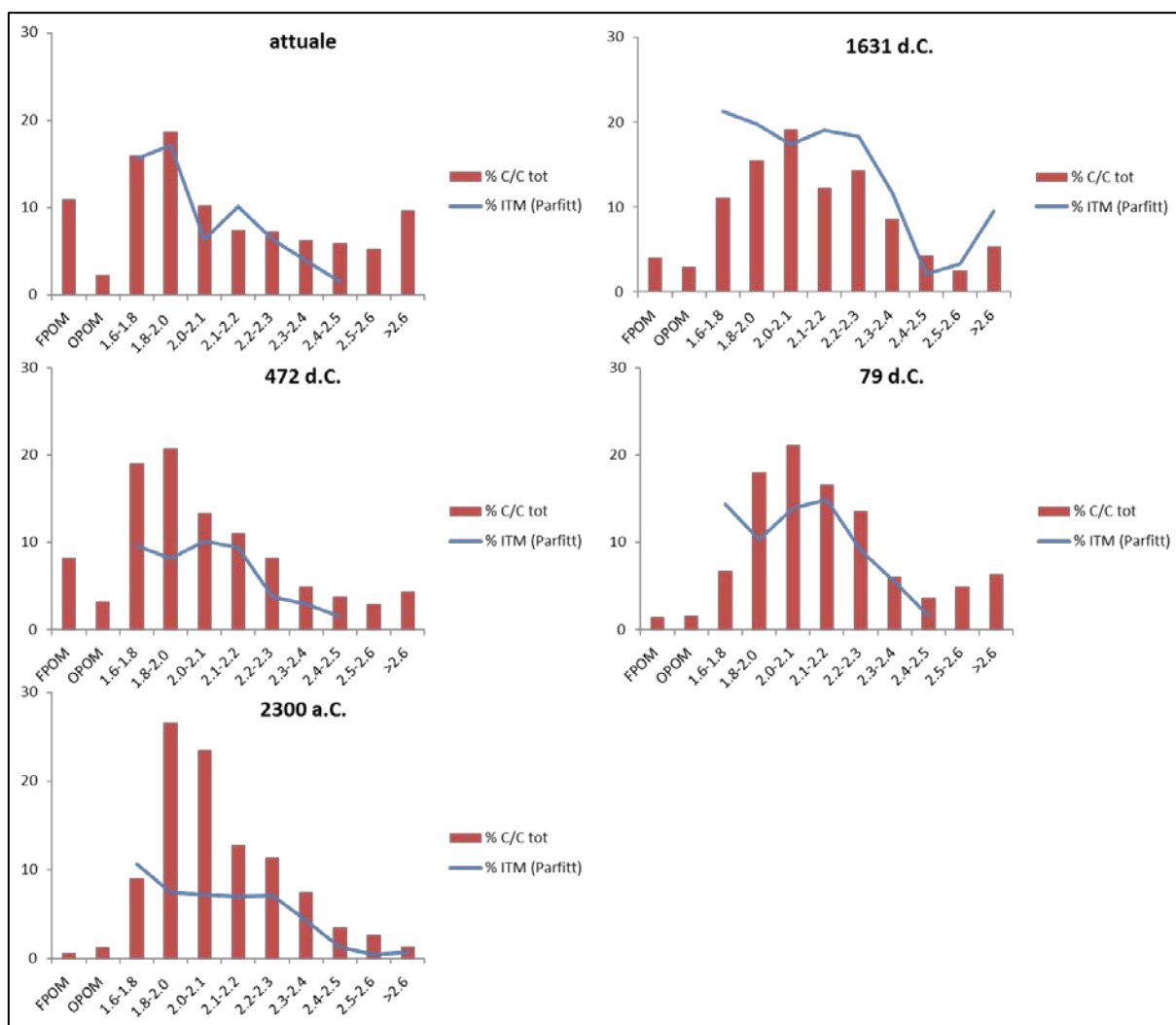


Figura 3.16: Relazione tra % di ITM e C nelle frazioni estratte

3.3.5 Diffrazione a raggi-X

I diffrattogrammi ottenuti dalle frazioni estratte della MOM sono riportati nelle figure 3.17 e 3.19 mentre in figura 3.18 e 3.20 sono riportati i diffrattogrammi dei vari minerali identificati.

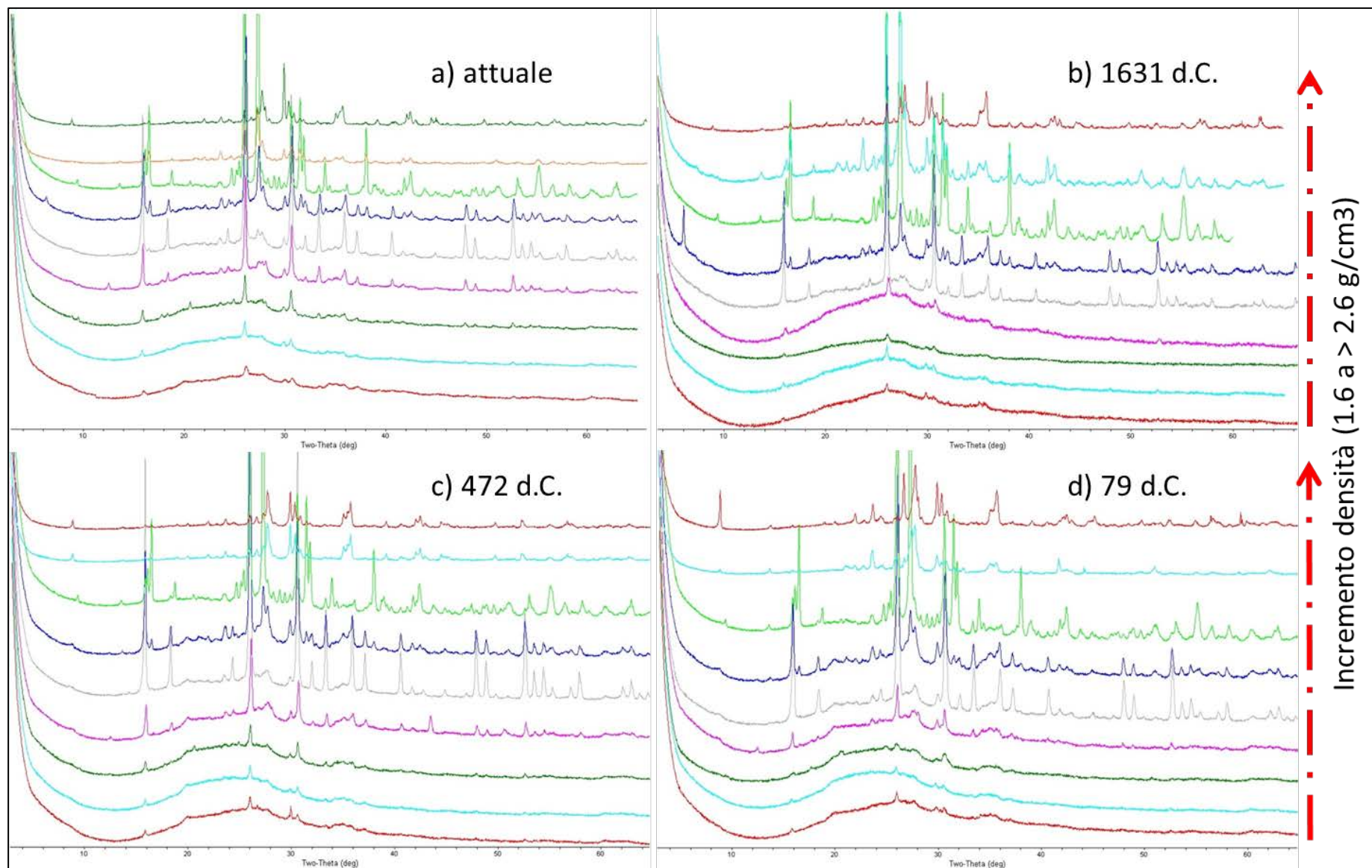


Figura 3.17. Diffrattogrammi raggi-X per le frazioni estratte: a) attuale; b) 1631 d.C.; c) 472 d.C.; d) 79 d.C.

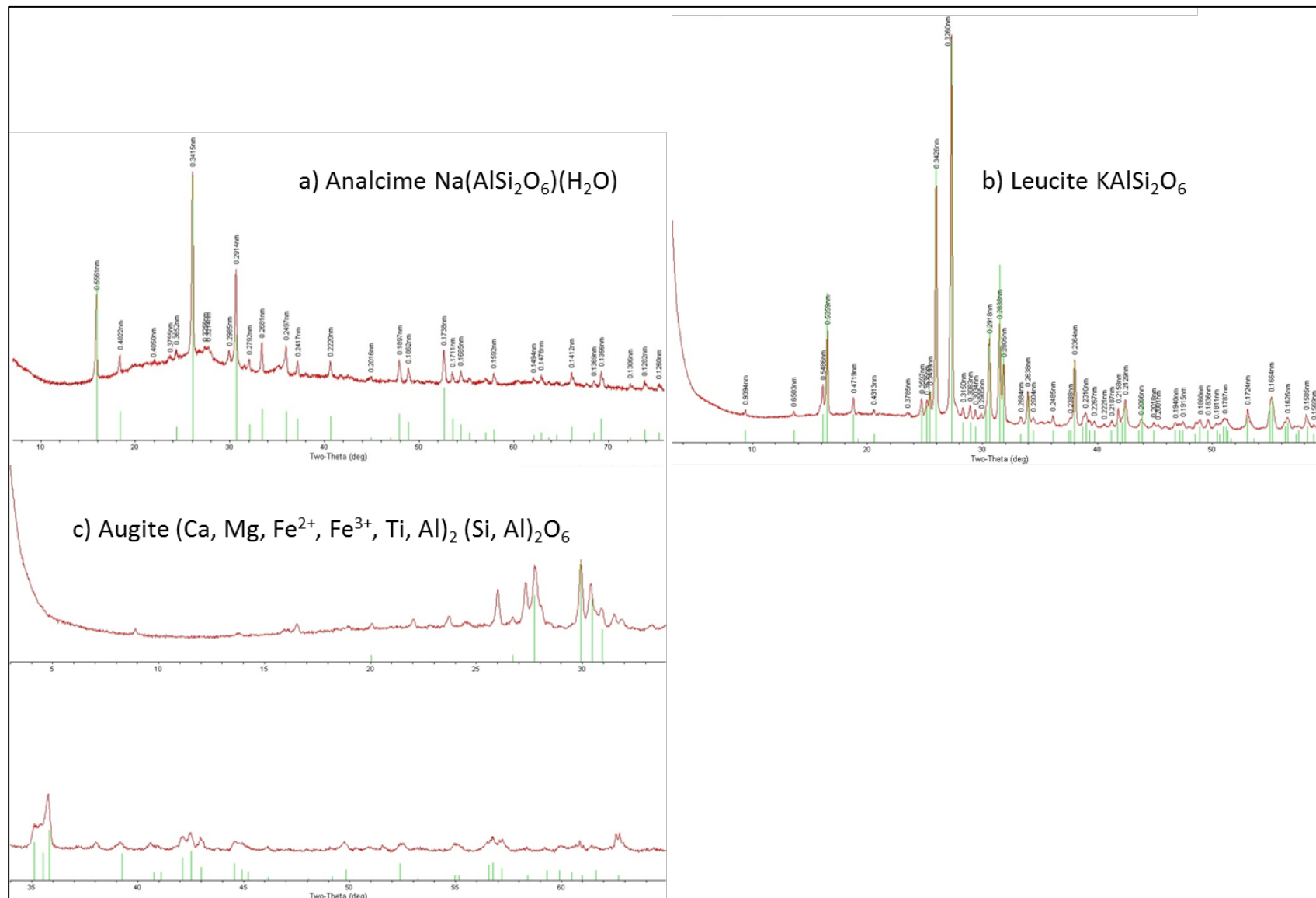


Figura 3.18. Interpretazione diffrattogrammi raggi-X per le frazioni estratte dei campioni attuale, 1631 d.C., 472 d.C., 79 d.C.

Le frazioni da 1.6 a 2.2 g/cm³ del suolo attuale sono caratterizzate da diffrattogrammi con pochi picchi di diffrazione attribuibili a fasi minerali e ampie bande tra 20° e 35° di 2 teta, dovute alla presenza di sostanza organica e minerali a bassa cristallinità (Yoshinaga, 1962; ecc)(fig. 3.17 a).

Per le frazioni tra 2.2 e oltre 2.6 g/cm³, le ampie bande tra 20° e 35° di 2 teta divengono dapprima poco accentuate e poi scompaiono, mentre i picchi di diffrazione ben definiti diventano più intensi e frequenti. Nelle frazioni 2.2-2.3 e 2.3-2.4 g/cm³ prevale la presenza di analcime Na(AlSi₂O₆)(H₂O) (figura 3.18a), un minerale appartenente al gruppo delle zeoliti che si rinviene in rocce di origine vulcanica, sia vesuviana che flegrea. Nella frazione 2.4-2.5 g/cm³ prevale invece la leucite KAlSi₂O₆, un tectosilicato appartenente al gruppo dei feldspatoidi, un minerale presente solo in rocce vulcaniche caratterizzate da elevati contenuti in potassio e bassi contenuti in silice e tipico dei prodotti vesuviani (figura 3.18b). Nella frazione 2.6 g/cm³, ma risulta particolarmente evidente in quella a densità superiore a 2.6 g/cm³, viene identificata la presenza di augite (Ca, Mg, Fe²⁺, Fe³⁺, Ti, Al)₂(Si, Al)₂O₆, un minerale del gruppo dei pirosseni (figura 3.18c), e miche (principalmente il picco a 0.990 nm).

I diffrattogrammi dei suoli 1631 d.C., 472 d.C. e 79 d.C. sono molto simili a quelli del suolo attuale (Figura 3.17 b), c) e d), e quindi si ritiene abbiano la stessa composizione mineralogica. Anche le frazioni da 1.6 a 2.3 g/cm³ di 2300 a.C. (figura 3.19a) sono caratterizzate da diffrattogrammi con pochi picchi di diffrazione attribuibili a minerali e ampie bande tra 24-30° di 2 teta tipici della presenza di sostanza organica e minerali a bassa cristallinità (Yoshinaga, 1962; ecc), ma dalle frazioni con densità superiore a 2.3 g/cm³ i picchi di diffrazione diventano più frequenti e intensi e possono essere attribuiti a sanidino (Na, K)AlSi₃O₈, un K-feldspato di alta temperatura di origine flegrea (figura 3.19b).

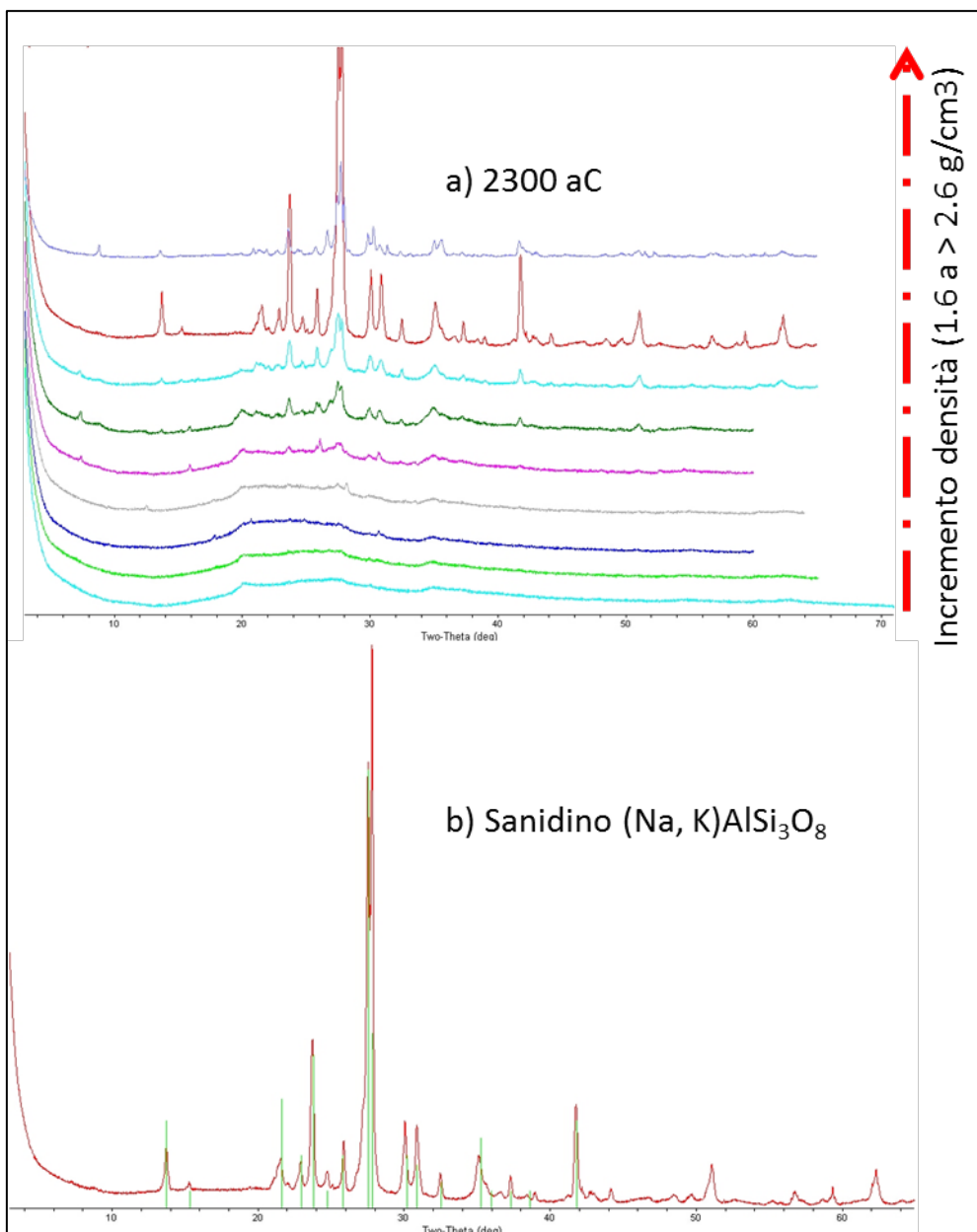


Figura 3.19: diffattogrammi a raggi-X per le frazioni densitometriche del campione 2300 a.C. (a) e loro interpretazione (b)

3.3.6 Spettroscopia FT-IR

Dallo studio degli spettri FT-IR è possibile comprendere la variabilità della struttura cristallina degli ITM, il grado di polimerizzazione degli anioni silicati (in funzione della posizione delle principali bande di assorbimento del legame Si-O), e il probabile numero di coordinazione dell'alluminio (Russel J.D. & Fraser A.R., 1994). Nell'ambito degli ITM è possibile identificare:

- i) le imogoliti (caratterizzate da un picco a 690 cm^{-1} e da una doppietta di picchi a 930 e 990 cm^{-1});
- ii) le allofani ricche in silicio (Si-rich caratterizzate da un picco nel range $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$);
- iii) le allofani ricche in alluminio (Al-rich caratterizzate da un'unica banda vibrazionale

intorno a 965 cm^{-1}) (Levard et al., 2012). Inoltre, Montarges et al. (2005), analizzando allofani sintetiche caratterizzate da diverso rapporto Al/Si, riportano che i) valori tra $920\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ sono associabili a legami del tipo Si-O-(Si) e sono inversamente proporzionali al rapporto Al/Si; ii) possono essere presenti spalle intorno a 950 cm^{-1} del picco a 1000 cm^{-1} , attribuibili a legami Si-O-(Al), la cui intensità aumenta con l'aumentare del rapporto Al/Si, fino a diventare picco prevalente quando è 1.57 il rapporto Al/Si; iii) sono presenti picchi intorno a 778 cm^{-1} attribuibili al Si (Si-OH, Farmer et al., 1979) e picchi a $561, 430\text{-}460\text{ cm}^{-1}$ attribuibili a legami Al-O e Al-OH. L'ampia banda di vibrazione nell'intervallo delle alte frequenze centrata intorno a 3500 cm^{-1} e la banda intorno a 1630 cm^{-1} sono attribuibili a O-H stretching e O-H bending dell'acqua adsorbita o di idratazione (Denaix et al., 1999; Gustafsson et al., 1999; Montarges et al., 2005) e vengono frequentemente associate alla presenza di allofani (Russel, 1994; Montarges et al., 2005). I numeri di banda relativi ai gruppi funzionali della sostanza organica sono stati interpretati mediante le indicazioni riportate da Mortenson et al. (1965), Felbeck (1965) e Schnitzer & Khan (1972).

I risultati delle analisi spettroscopiche FT-IR sono riportati nelle figure 3.20 (attuale), 3.21 (1631 d.C.), 3.22 (472 d.C.), 3.23 (79 d.C.), 3.24 (2300 a.C.) e riassunti nelle tabelle 3.14 e 3.15.

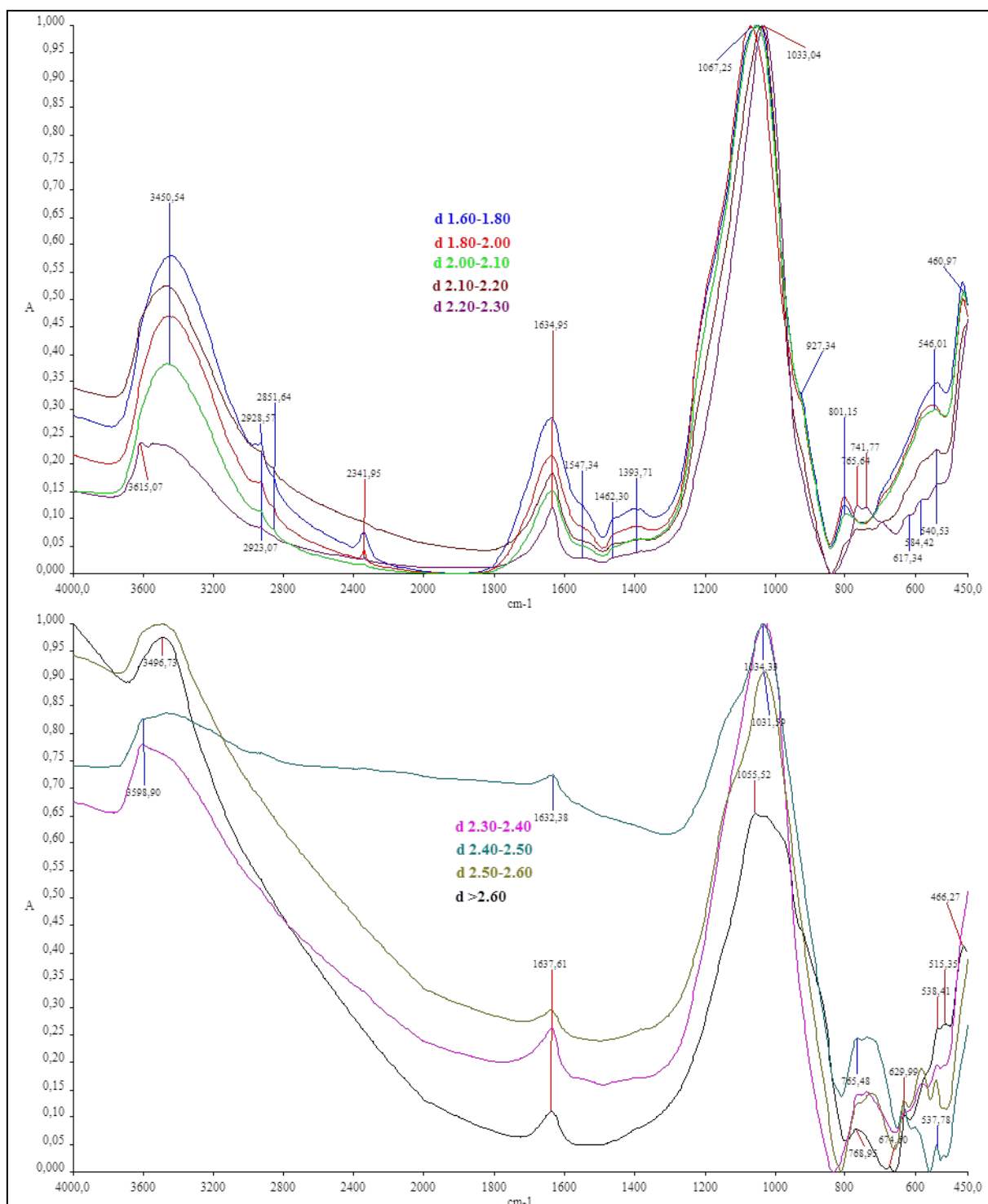


Figura 3.20: spettri FT-IR frazioni del campione attuale: a) 1.8 a 2.3 g/cm³, b) >2.4 g/cm³

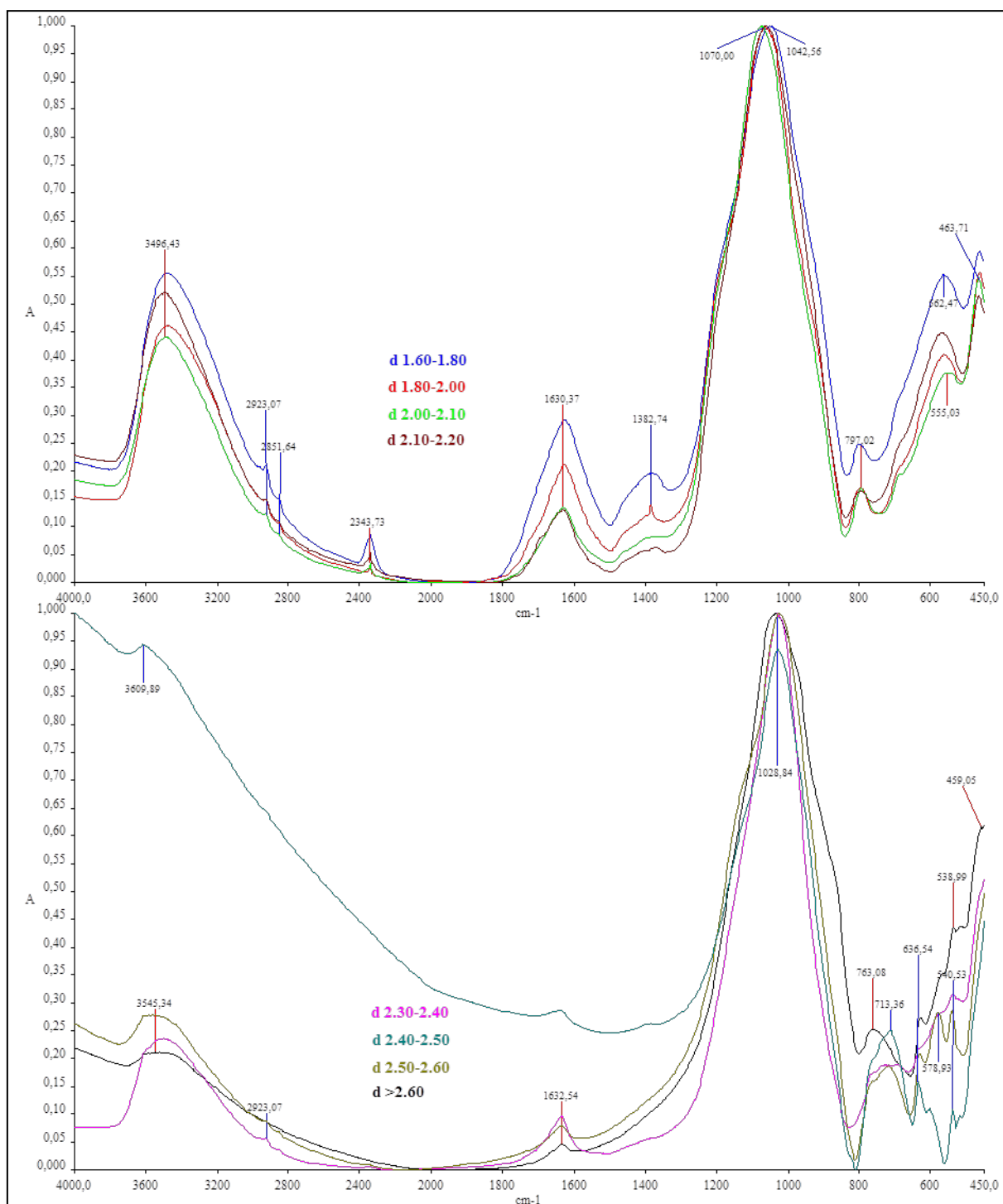


Figura 3.21: spettri FT-IR frazioni del campione 1631 d.C.: a) da 1.8 a 2.4 g/cm³, b) da 2.5 a >2.6 g/cm³

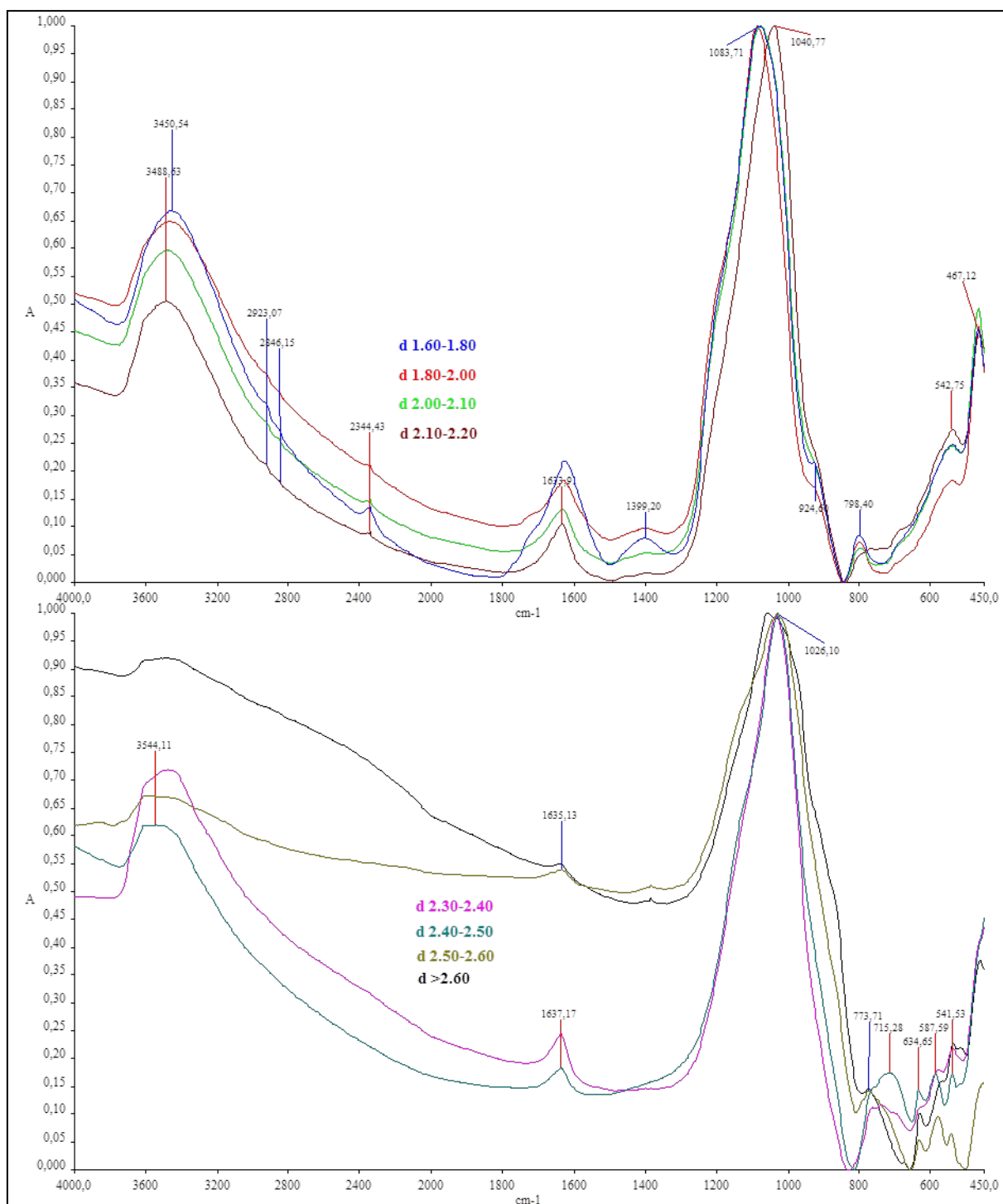


Figura 3.22: spettri FT-IR frazioni del campione 472 d.C.: a) 1.6 a 2.3 g/cm³, b) da 2.3 a >2.6 g/cm³

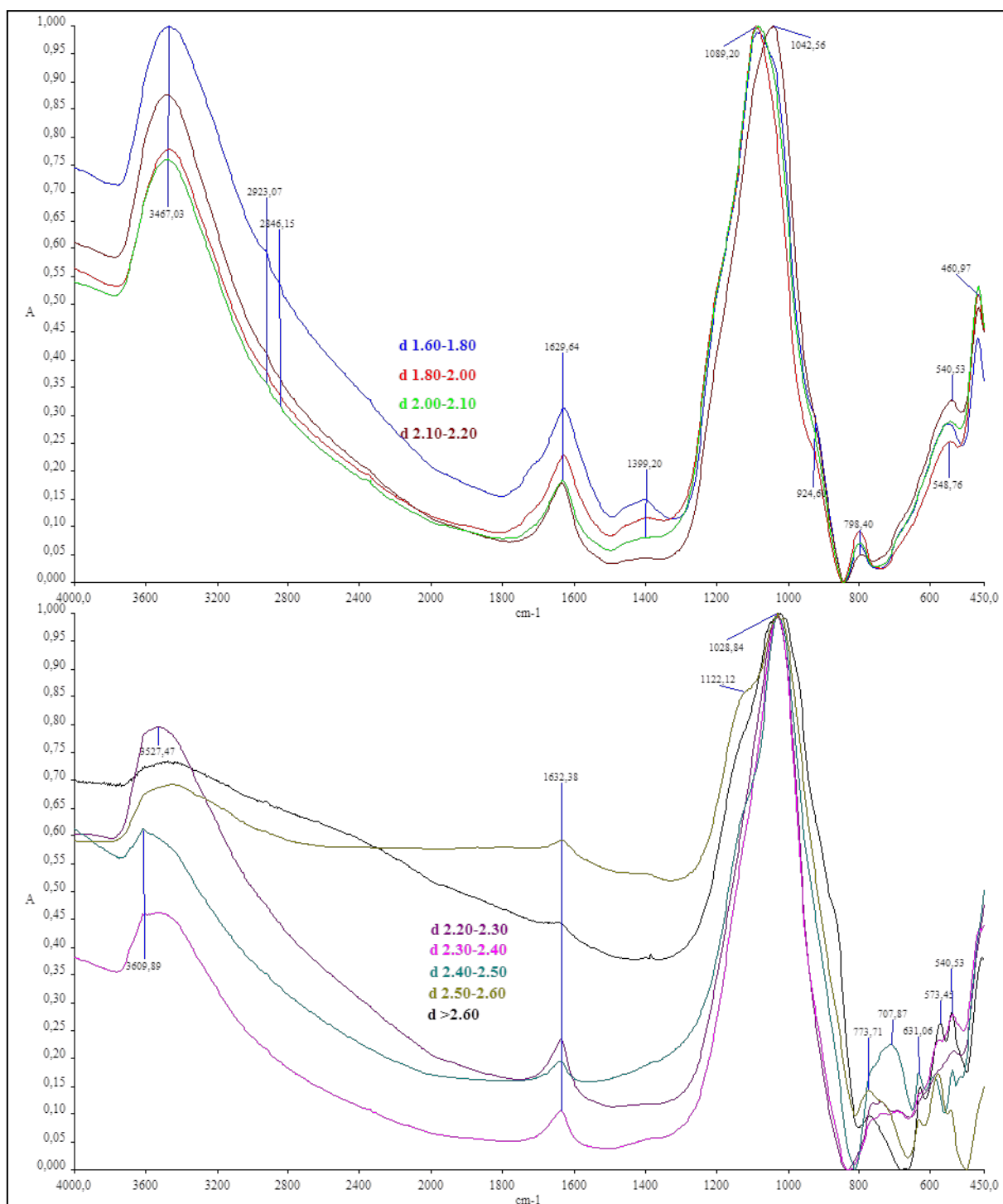


Figura 3.23: spettri FT-IR frazioni di 79 d.C.: a) 1.6 a 2.2 g/cm^3 , b) da 2.2 a >2.6 g/cm^3

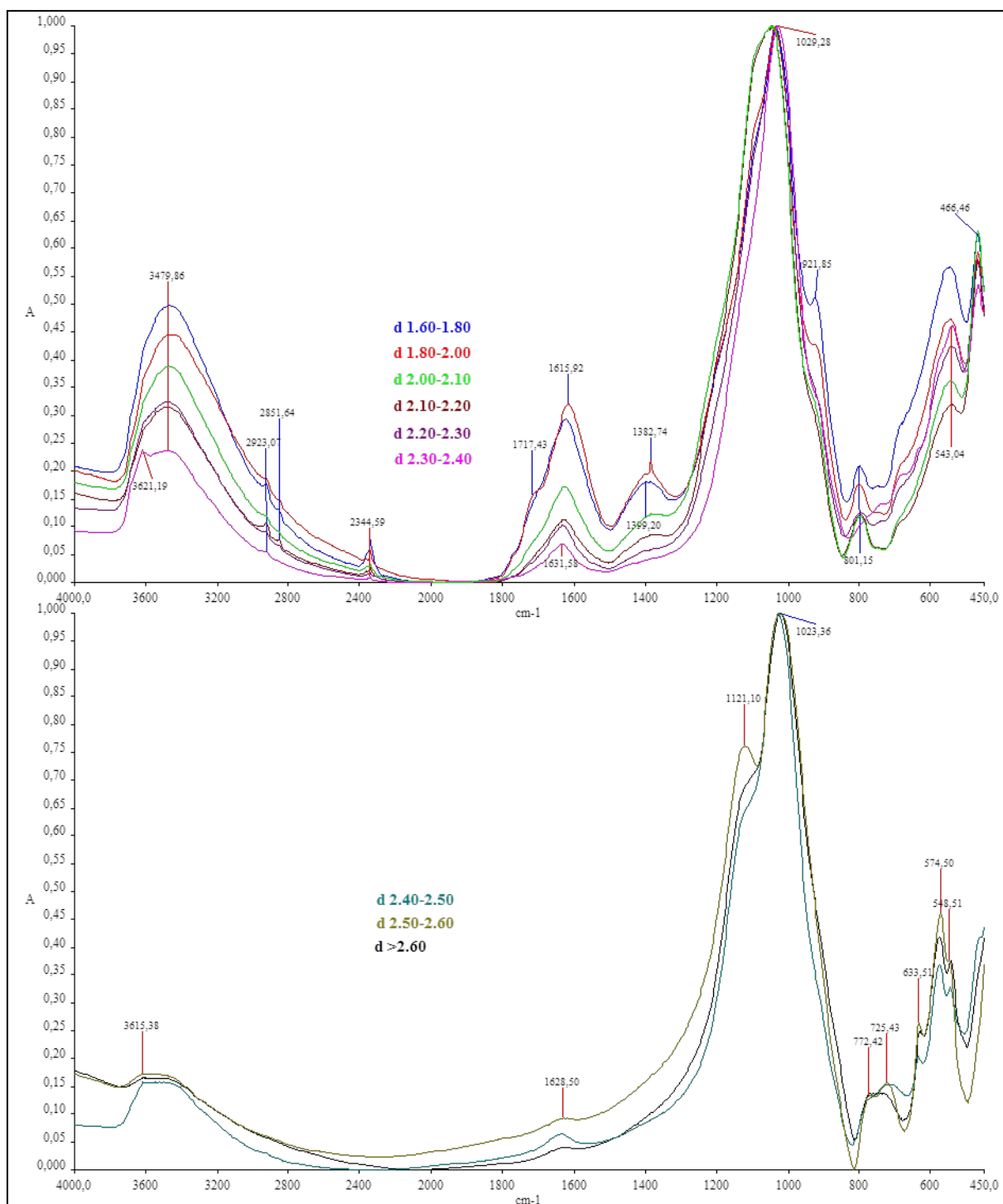


Figura 3.24: spettri FT-IR frazioni di 2300 a.C.: a) 1.6 a 2.2 g/cm³, b) da 2.2 a >2.6 g/cm³

Tabella 3.14: bande attribuibili a minerali a basso ordine cristallino rilevate nelle varie frazioni densitometriche estratte

	evidenza	Si-O-(Si)	Si-O-(Al)	Al-O e Al-OH
attuale	d 1.6 a 2.3 g/cm ³	1033-1067	≈927 (s)	≈ 545 e 463
1631 d.C.	d 1.6 a 2.3 g/cm ³	1042-1070		≈ 563 e 463
472 d.C.	d 1.6 a 2.2 g/cm ³	1040-1083	≈924 (s)	≈ 563 e 463
79 d.C.	d 1.6 a 2.2 g/cm ³	1042-1089	≈924 (s)	≈ 550 e 470
2300 a.C.	d 1.6 a 2.4 g/cm ³	1029-1050	≈921 (s)	≈ 550 e 470

Tabella 3.15: bande relative alla componente organica rilevate nelle varie frazioni densitometriche estratte

	evidenza	C-H alifatici	COO ⁻
attuale	d 1.6 a 2.3 g/cm ³	2930 e 2850	1400 1550
1631 d.C.	d 1.6 a 2.4 g/cm ³	2920 e 2850	1380
472 d.C.	d 1.6 a 2.3 g/cm ³	2920 e 2850	1400
79 d.C.	d 1.6 a 2.1 g/cm ³	2930 e 2850	1400
2300 a.C.	d 1.6 a 2.3 g/cm ³	2930 e 2850	1400

Gli spettri FT-IR delle frazioni che mostrano un andamento simile a quello rilevato da Montarges-Pelletier et al. (2005) per allofani sintetiche considerate ricche in Si sono quelli da 1.6 a 2.2 g/cm³ di 472 d.C. e 79 d.C. (figure 3.22a e 3.23a), da 1.6 a 2.3 g/cm³ di attuale e 1631 d.C. (figure 3.20a e 3.21a) e da 1.6 a 2.4 g/cm³ per 2300 a.C. (figura 3.24a) (Tabella 3.14). Le bande comprese tra 1033 e 1089 cm⁻¹, e solo per 2300 a.C. tra 1029-1050 cm⁻¹, sono attribuibili allo stretching asimmetrico dei legami Si-O-(Si). Lo spostamento verso i valori più bassi (1029-1050 cm⁻¹) potrebbe essere attribuito ad una lieve riduzione di Si. La variazione dello stretching asimmetrico dei legami Si-O-(Si) verso valori più bassi viene associato all'aumento del rapporto Al/Si anche da Farmer et al. (1979). Bande simili, infatti, (1031, 1061 e 1074 cm⁻¹) vengono registrate dagli autori per allofani con diverso rapporto Al/Si (Al/Si pari a 1.14, 0.55, 0.33 rispettivamente), generalmente considerate ricche in Si. Inoltre, ad eccezione di 1631, per tutti i suoli è presente una spalla intorno a 920 cm⁻¹ che si riduce d'intensità con l'aumentare della densità di estrazione e può essere attribuita a legami Si-O-(Al). Tale spalla è mediamente intensa in 2300 a.C. (fino a 2.4 g/cm³), mentre è poco intensa negli altri suoli (fino a 2.0 g/cm³ in attuale, 2.1 g/cm³ in 472 d.C. e 2.2 g/cm³ in 79 d.C.), ad indicare un lieve arricchimento in Al. Infine, la presenza delle bande a circa 800 cm⁻¹, attribuibili ai legami Si-OH, delle bande intorno a 543-563 cm⁻¹, attribuibili a legami Al-O, e di quelle a 463-470 cm⁻¹, associate a legami Al-OH, insieme alle precedenti conferma la presenza delle allofani in questi suoli.

Solo in 2300 a.C., dalla densità 2.2 fino alla 2.4 g/cm³, sono presenti delle spalle a 3686 e 3621 cm⁻¹ di OH-stretching, dovute a distorsione strutturale causata da idratazione variabile (Theng et al., 1982), e quella a 916 cm⁻¹ di OH-bending (dovuta a vibrazioni di gruppi OH delle superfici interne), tutte indicative di minerali del tipo proto-alloisite.

In tutte le frazioni densitometriche estratte, di tutti i suoli, l'ampia banda di vibrazione nell'intervallo delle alte frequenze centrata intorno a 3460-3500 cm⁻¹ e la banda intorno a 1630 cm⁻¹ sono attribuibili a O-H stretching e O-H bending dell'acqua adsorbita o di

idratazione (Denaix et al., 1999; Gustafsson et al., 1999; Montarges et al., 2005) e vengono frequentemente associate alla presenza di allofani (Russel, 1994; Montarges et al., 2005).

Le bande relative alla componente organica (tabella 3.15) sono poco intense e si riducono ulteriormente all'aumento della densità di estrazione. Per le densità da 1.6 a 2.1 g/cm³ per 79 d.C., a 2.3 g/cm³ per attuale, 472 d.C. e 2300 a.C., a 2.4 g/cm³ per 1631 d.C. sono evidenti bande intorno a 2930 e 2850 cm⁻¹ attribuibili a C-H alifatici e bande intorno a 1400 cm⁻¹, attribuibili a stretching asimmetrici di COO⁻.

3.3.7 Spettroscopia NMR: ²⁹Si e ²⁷Al

Le analisi spettroscopiche NMR ²⁹Si e ²⁷Al risultano complementari a quelle FT-IR per lo studio degli ITM, in quanto tale tecnica consente di determinare il grado di coordinazione di Si e Al in questi minerali a basso ordine cristallino (Wada, 1995; Hiradate and Wada, 2005).

3.3.7.1 Spettroscopia NMR: ²⁹Si

I valori dei chemical shift del Si sono generalmente dipendenti dal grado di polimerizzazione dei tetraedri di Si (Lippman et al., 1980). Nei silicati, aumentando il grado di condensazione dei tetraedri Si da singoli (Q₀, -66 a -72 ppm) a doppi (Q₁, -78 a -82 ppm), a strutture a catena (Q₂, -86 a -88 ppm) o a strutture cicliche (Q₃, -107 a -109 ppm) aumenta il valore di chemical shift a causa dell'aumento della schermatura diamagnetica (Barron et al., 1982). Influiscono sul valore di chemical shift anche eventuali variazioni di legame da Si-O-(Si) → Si-O-(Al), con un aumento in media di ≈10 ppm per ogni Si sostituito da Al (Hiradate, 2004); così, ad esempio, un tetraedro che coordina 3 Al ed un protone (Q₃3Al) risuonerà in un range variabile tra -76 e -82 ppm.

Per i minerali a basso ordine cristallino, il picco a -78/-79 ppm è attribuibile al silicio di tetraedri singoli (Q₃3Al), legati a 3 ossigeni coordinati, a loro volta, con Al ottaedrico (Barron et al., 1982) presenti nella struttura tipica degli ILS (Imogolite Local Structure, vedi figura 2.1a), mentre i chemical shift compresi tra -80 e -110 ppm sono compatibili con strutture polimerizzate di Si tetraedrico (da Q₁ a Q₄, vedi figura 2.1b) nelle allofani ricche in silicio (Levard et al., 2012). Inoltre, in spettri ²⁹Si NMR di Andosuoli sono evidenti chemical shift intorno a -90 ppm attribuiti a strati di silicati (layer silicate) e intorno a -105 ppm attribuiti a SiO₂ contenuto in vetro vulcanico, quarzo, cristobalite, fitoliti opalini e materiali silica-gel simili (Hiradate, 2004). Anche il materiale vulcanico inalterato (come ceneri, pomici, ecc.),

che contiene principalmente vetro vulcanico (Shoji et al., 1993), è caratterizzato da chemical shift a ≈ -105 ppm (Hiradate & Wada, 2005).

Si riportano gli spettri ^{29}Si NMR del campione di superficie (attuale Fig. 3.25), 1631 d.C. (Fig. 3.26) e 2300 a.C. (Fig. 3.27).

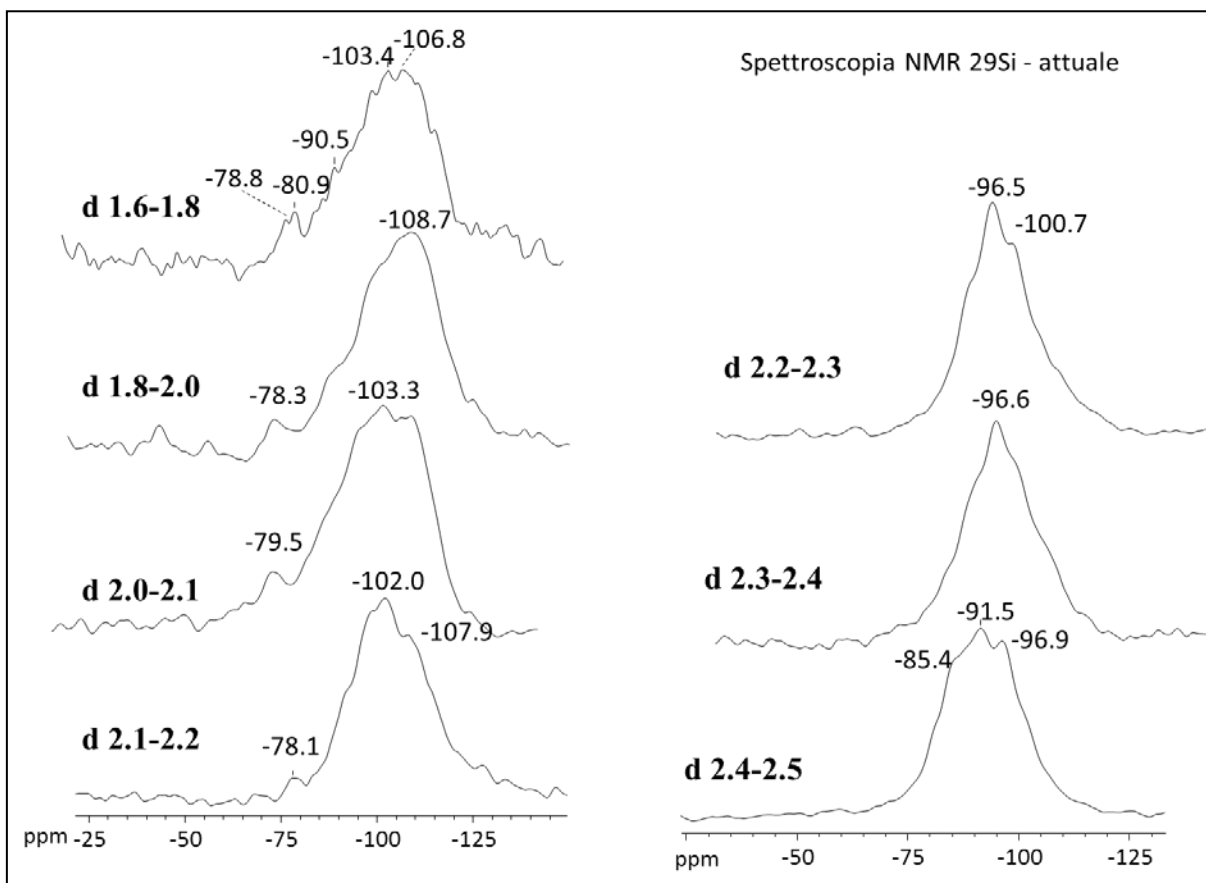


Figura 3.25: Spettri NMR ^{29}Si , densità da 1.6 a 2.5 g/cm³, per il campione attuale

Attuale (Fig. 3.25): dalla densità 1.6 a 2.2 g/cm³ la presenza del picco a circa -78 ppm viene attribuita ai tetraedri singoli delle strutture ILS; tale picco, associato a quelli a circa -90 (layer silicate) e a -102/103 ppm (ascritti a strutture cicliche di tetraedri), è compatibile con allofani del tipo *Si-rich*. I chemical shift a -106/-108 ppm sono compatibili sia con SiO_2 contenuto in vetro vulcanico (ma anche quarzo, cristobalite, fitoliti opalini e materiali silica-gel simili) che con vetro vulcanico. I segnali a -100 e -96.5, presenti nelle densità da 2.2 a 2.4 g/cm³, sono compatibili con analcime, mentre l'andamento dello spettro dei materiali con densità 2.4-2.5 g/cm³ è assolutamente simile a quello della leucite (-85.4, -91.5 e 96.9 ppm) (Dove et al., 1997).

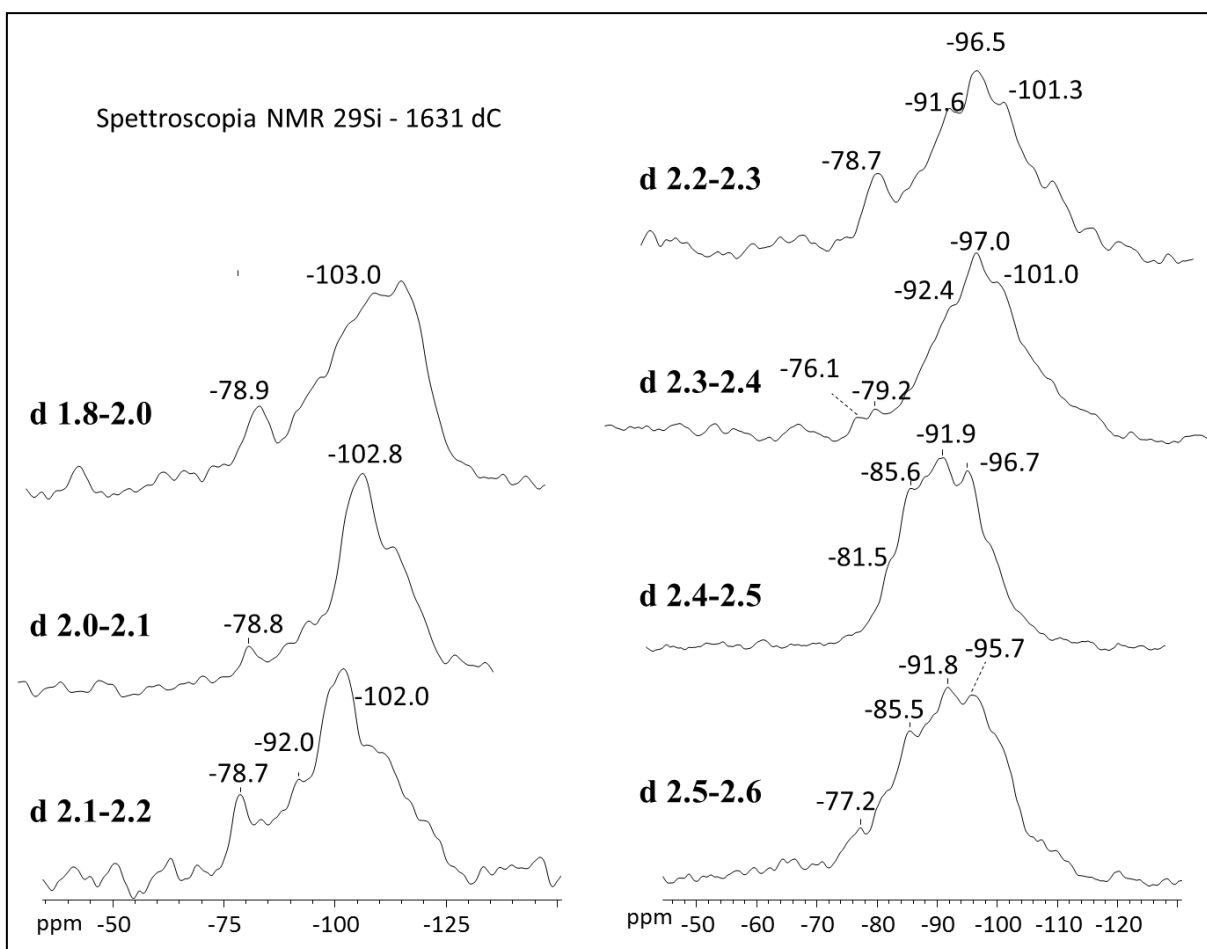


Figura 3.26: Spettri NMR ^{29}Si densità da 1.8 a 2.6 g/cm^3 per il campione 1631 d.C.

1631 d.C. (figura 3.26): dalla densità 1.8 a 2.2 g/cm^3 , come già osservato per il suolo attuale, è presente il picco a circa -78/-79 ppm, associato ai tetraedri singoli delle strutture ILS; tale picco, associato a quelli a circa -92 (layer silicate) e a -102/103 ppm (strutture cicliche di tetraedri), è compatibile con allofani del tipo *Si-rich*; inoltre, come nel suolo attuale, i chemical shift a -106/-108 ppm sono compatibili con SiO_2 in vetro vulcanico, ma la loro intensità risulta ridotta. Nelle frazioni con densità tra 2.2 e 2.4 g/cm^3 , si riducono fortemente i segnali a -102/-103 ppm a favore di quelli a circa -96 ppm, associabili sia ad analcime che a leucite. Per le frazioni con densità $> 2.4 \text{ g}/\text{cm}^3$ dominano solo i picchi relativi a questi ultimi minerali e scompaiono quelli relativi agli ITM.

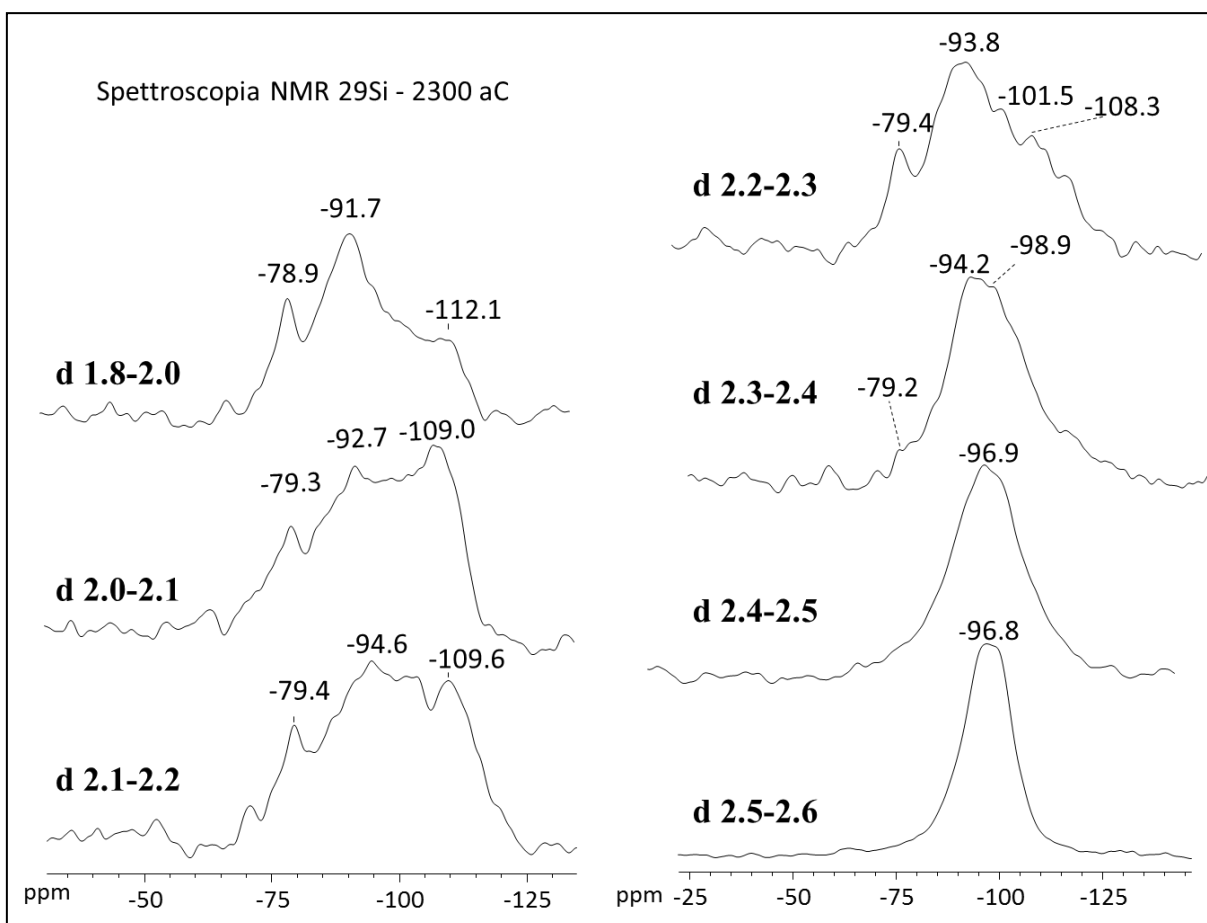


Figura 3.27: Spettri NMR ^{29}Si densità da 1.8 a 2.6 g/cm^3 per il campione 2300 a.C.

2300 a.C. (figura 3.27): dalle frazioni con densità 1.8 fino a 2.3 g/cm^3 l'associazione tra picchi a -79 ppm con picchi a -91/-94 ppm viene interpretata come dovuta ad allofani del tipo *Si-rich*. A partire dalle frazioni con densità 2.3 g/cm^3 , l'intensità del picco a -79 ppm si riduce notevolmente a favore del segnale a -99/-97 ppm, attribuibile al sanidino (Anbalagan et al., 2009).

3.3.7.2 Spettroscopia NMR: ^{27}Al

L'alluminio è un elemento abbondante nel suolo, tra i maggiori costituenti dei minerali sia primari che secondari. Negli Andosuoli, Al^{IV} è presente nel vetro vulcanico, in feldspati e alluminosilicati con sostituzioni isomorfe tetraedriche di Si con Al, mentre l' Al^{VI} è presente nei complessi Al-humus, minerali ITM, montmorillonite, kaolinite e vermiculite (Hiradate et al., 2006). La spettrometria ^{27}Al NMR è utilizzata per distinguere l'alluminio in coordinazione tetraedrica (Al^{IV}) da quello in coordinazione ottaedrica (Al^{VI}).

Oltre che dal numero di O coordinati, i chemical shift dell'Al sono influenzati anche dal suo grado di polimerizzazione. Ad esempio, Al^{VI} monomerico è caratterizzato da valori pari a 0

ppm; la sua polimerizzazione induce uno spostamento verso valori più alti (ad esempio ≈ 8 ppm per la gibbsite) (Bottero et al., 1987).

Per i minerali a basso ordine cristallino, in letteratura sono riportati valori di Al^{VI} intorno a 5-6 ppm per imogoliti e proto-imogoliti, mentre per le allofani i chemical shift sono compresi tra 2 e 6 ppm (Ildefonse et al., 1994; Levard et al., 2012); per l' Al^{IV} , presente in allofani ricche in silicio, in letteratura sono riportati valori tra 55-59 ppm (Ildefonse et al., 1994; Levard et al., 2012). Considerando che i chemical shift dei feldspati variano tra 55 e 65 ppm (Fyfe et al., 1982; Kirkpatrick et al., 1985) l'attribuzione di Al^{IV} a materiale di tipo allofanico può essere fatta integrando l'analisi degli spettri ^{27}Al NMR con quelli del ^{29}Si NMR e con le analisi chimiche.

Si riportano gli spettri ^{27}Al del campione di superficie (attuale Fig. 3.28), 1631 d.C. (Fig. 3.29) e 2300 a.C. (Fig. 3.30).

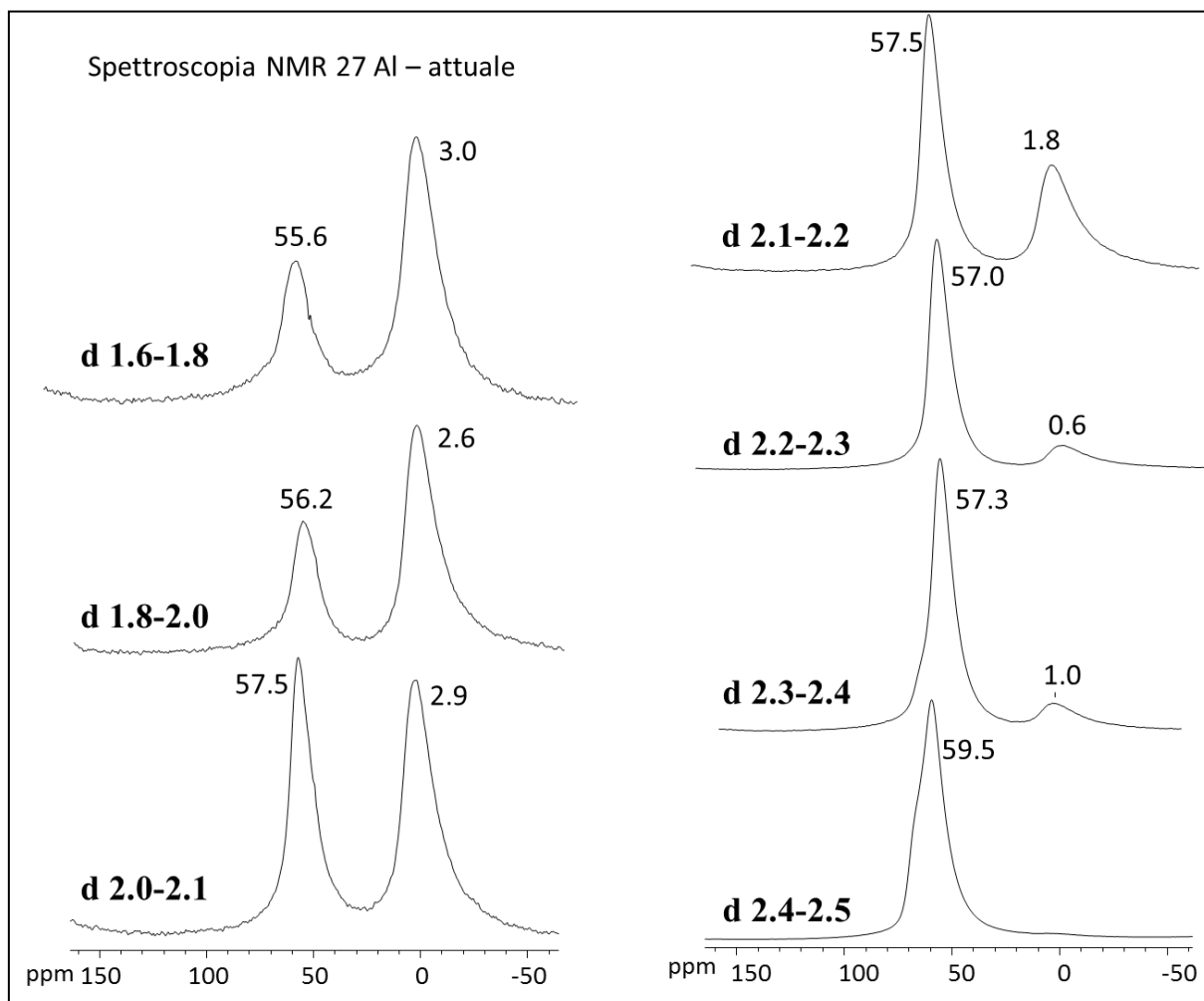


Figura 3.28: Spettri NMR ^{27}Al densità da 1.6 a 2.5 g/cm³ per il campione attuale

Attuale: (figura 3.28) nelle frazioni con densità tra 1.6 e 2.2 g/cm³, i chemical shift tra 1.8 e 3 ppm, attribuibili ad Al^{VI}, sono compatibili con la presenza di materiale a basso ordine cristallino. In particolare, il valore 1.8 ppm registrato nella densità 2.1-2.2 g/cm³ è alquanto basso e potrebbe essere causato da un basso grado di polimerizzazione dell'alluminio. I segnali attribuibili ad Al^{IV} variano da 55 a 59 ppm e possono essere attribuiti in minima parte ad allofani ricche in silicio nelle densità da 1.6 a 2.0 g/cm³, e per la maggior parte a minerali del tipo analcime e leucite, la cui presenza è stata rilevata in tracce dall'analisi XRD. Nelle frazioni comprese tra 2.0 e 2.2 g/cm³ si ritiene che prevalentemente Al^{VI} sia associato alla presenza di allofani, mentre Al^{IV} sia attribuibile ai minerali primari, che prevalgono anche nelle frazioni > a 2.2 g/cm³.

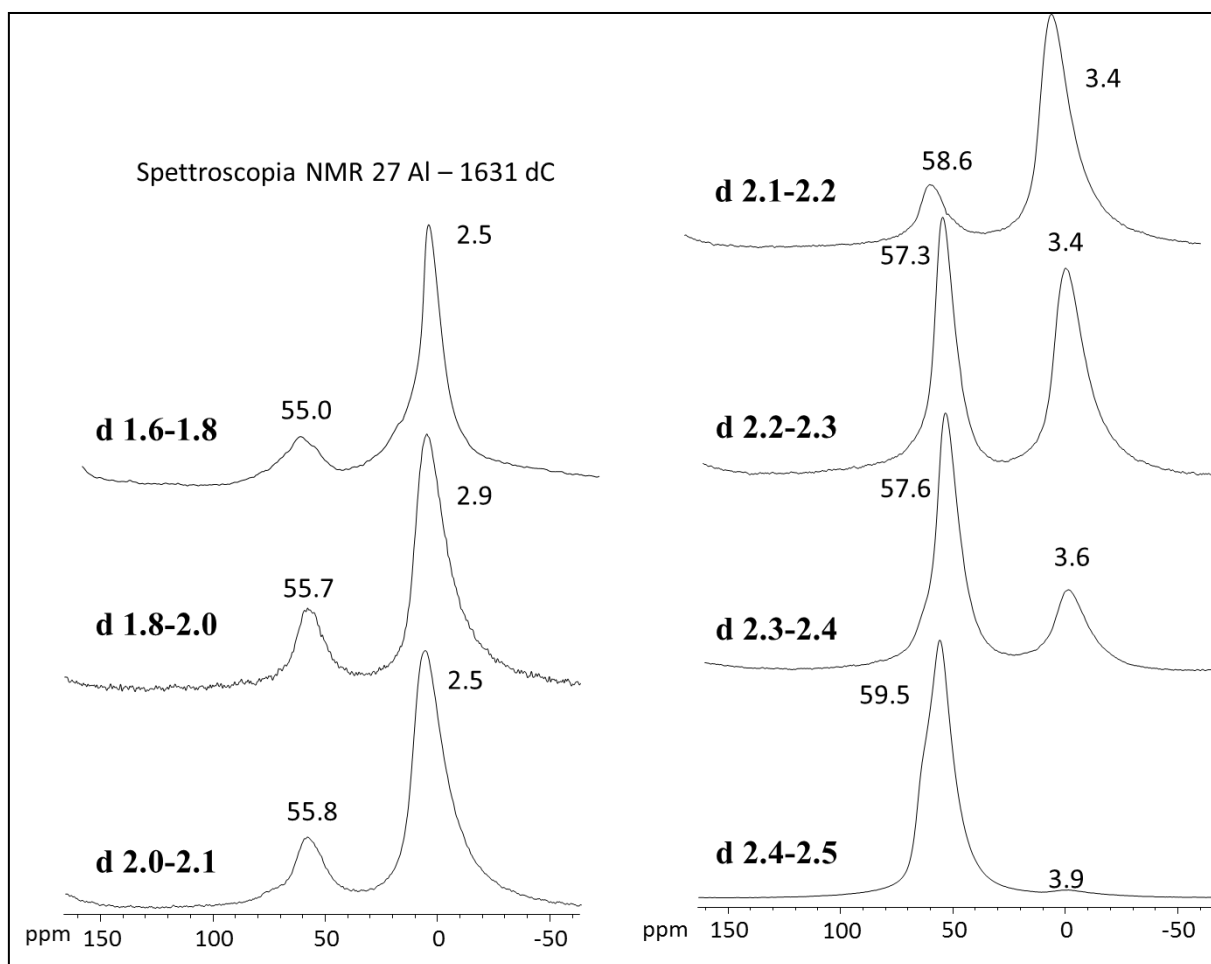


Figura 3.29: Spettri NMR 27Al densità da 1.6 a 2.5 g/cm³ per il campione 1631 d.C.

1631 d.C.: (figura 3.29) nelle frazioni con densità da 1.6 a 2.4 g/cm³ i segnali tra 2.5 e 3.4 ppm, caratteristici di Al^{VI}, possono essere attribuiti a materiale a basso ordine cristallino. I chemical shift a circa 55 ppm, evidenti nelle densità da 1.6 a 2.1 g/cm³ sono dovuti ad Al^{IV}

attribuibile solo parzialmente ad allofani del tipo Si-rich, ma prevalentemente alla presenza, anche in piccola quantità, di minerali primari (analcime e leucite), già identificati con XRD. Dalla densità 2.2 g/cm³ in poi, il picco a 55 ppm è probabilmente mascherato dalla presenza di uno tra 57 e 59 ppm, tipico dei minerali primari che diventano prevalenti all'aumentare della densità.

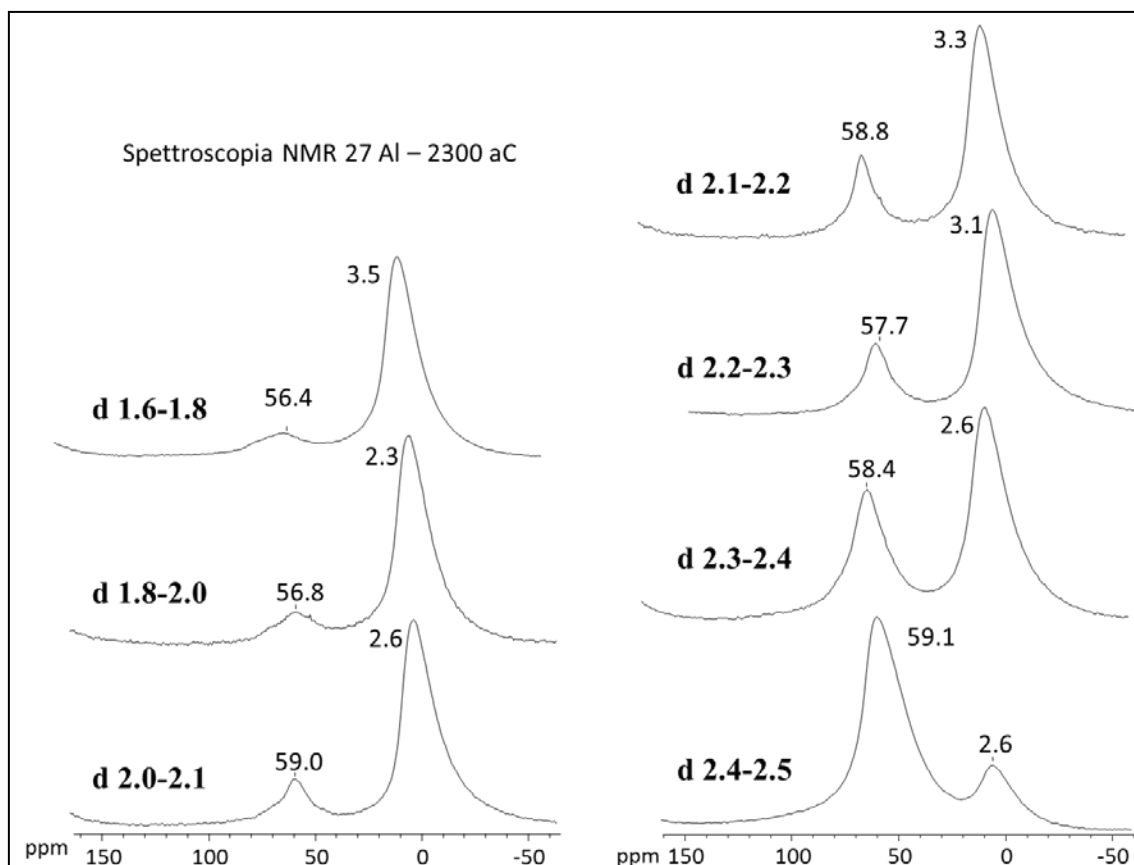


Figura 3.30: Spettri NMR 27Al densità da 1.6 a 2.5 g/cm³ per il campione 2300 a.C.

2300 a.C.: (figura3.30) nelle frazioni con densità compresa tra 1.6 e 2.5 g/cm³ i segnali attribuibili ad Al^{VI}, da 2.6 a 3.5 ppm, sono compatibili con la presenza di materiale a basso ordine cristallino. Per quanto riguarda l'Al^{IV}, da 1.6 a 2.0 g/cm³ è evidente il chemical shift intorno a 56 ppm, associabile alla presenza di allofani del tipo Si-rich. Per le densità >2.0 g/cm³ si ritiene che il picco a 56 ppm sia mascherato da quello a 57-59 ppm, dovuto alla presenza di minerali primari, che divengono prevalenti all'aumentare della densità delle frazioni estratte.

3.3.7.3 Sintesi NMR: ^{29}Si e ^{27}Al

Gli spettri NMR del suolo superficiale e di 1631 d.C. sono simili per forma e intensità relativa dei picchi, sebbene nel suolo 1631 d.C. la presenza di allofani sia evidente fino a valori di densità pari a 2.4 g/cm^3 , mentre per attuale i picchi sembrano assenti già da 2.2 g/cm^3 in poi. Queste differenze sono probabilmente legate all'età differente dei due suoli. Per quanto riguarda la presenza di vetro vulcanico, si ritiene che esso sia presente in tutti i suoli, ma che prevalga nel suolo attuale (da -106 a -108 ppm del Si).

Il suolo 2300 a.C. non presenta (^{29}Si NMR), rispetto agli altri due suoli analizzati, i segnali intorno a -102/-103 ppm, mentre i segnali tra -91 e -94 ppm sono molto più evidenti. Si ipotizza che ciò sia dovuto al minor grado di polimerizzazione del Si tetraedrico nel suolo 2300 a.C. e quindi alla presenza di allofani Si-rich, con un relativo maggior contenuto di Al. Tali osservazioni sembrano coerenti con quanto già osservato negli spettri FT-IR.

3.3.8 Spettroscopia NMR: ^{13}C

La componente organica è stata caratterizzata mediante spettroscopia NMR ^{13}C .

In funzione dei vari ranges di chemical shift (ppm) sono stati identificati i diversi gruppi funzionali del CO. I segnali compresi nell'intervallo tra 0-45 ppm sono attribuibili ai C alifatici dei gruppi CH_2 e CH_3 di catene alchiliche. I segnali inclusi nell'intervallo tra 45-60 ppm possono derivare sia dai gruppi metossilici che dalla presenza di gruppi C-N derivanti da materiale peptidico. La presenza di carboidrati è indicata dai segnali relativi ai C alifatici legati all'ossigeno (O-alkyl-C) che risuonano nella zona spettrale tra 60-110 ppm. Le risonanze evidenziate nell'intervallo tra 110-145 ppm sono assegnate ai C non sostituiti e ai C quaternari degli anelli aromatici, mentre i segnali tra 145 e 160 ppm derivano dai C aromatici legati all'ossigeno dei gruppi fenolici e metossilici. Infine i segnali tra 160 e 190 ppm sono attribuiti ai C carbonilici di gruppi carbossilici.

Gli indici strutturali utilizzati nella descrizione delle componenti organiche sono derivati dai rapporti delle aree relative dei diversi gruppi funzionali:

alkylC/O-alkyl-C: rapporto alchilico (RA), rapporto tra l'intensità relative dei C della zona alchilica e quella dei C di carboidrati e polisaccaridi $[(0-45)/(60-110)]$

Arl: indice di aromaticità dato dal rapporto delle zone aromatiche sulle restanti zone dello spettro $(110-160)/[(0-45)+(45-60)+(60-110)+(160-190)]$

LigR: Lignin Ratio è un indice strutturale calcolato dal rapporto delle aree relative della zona metossilica (45-60 ppm) e quella fenolica (145-160 ppm) degli spettri NMR

HB: l'indice di idrofobicità è determinato dal rapporto delle aree relative ai componenti idrofobici (C alchilici ed aromatici) rispetto ai gruppi funzionali più polari o idrofilici

$$[(0-45)+(110-160)]/[(45-60)+(60-110)+(160-190)]$$

L'RA e l'indice HB sono stati utilizzati per discriminare le frazioni organiche più stabili, o stabilizzate verso la degradazione, dalle componenti più alterabili.

In tabella 3.16 sono riportati, per ogni frazione densitometrica estratta alcuni parametri (C%, N%, C/N, % di C presente nella frazione densitometrica rispetto al C totale estratto dal campione, %ITM, Alp/Alo) e la distribuzione relativa (%), in relazione ai ranges di chemical shift (ppm), dei gruppi funzionali del CO. Nelle figure 3.31, 3.32 e 3.33 sono riportati gli spettri NMR ^{13}C per i campioni di suolo attuale, 1631 d.C. e 2300 a.C.

Tabella 3.16: Distribuzione relativa (%) del CO nelle regioni di chemical shift (ppm) degli spettri NMR in fase solida

Distribuzione relativa (%) del CO nelle regioni di chemical shift (ppm) degli spettri NMR in fase solida																	
	C (%)	N %	C/N	C % sul totale recuperato	% ITM	Alp/Alo	190-160 COOH	160-145 O-aromatic-C	145-110 aromatic-C	somma aromatici	110-60 O-alkyl-C	60-45 CH ₂ O	45-0 alkyl-C	alkC/ OalkC ^a	Lig R ^a	Arl ^a	HB ^a
attuale																	
d 1.6-1.8	14.35	1.46	9.84	15.94	16.9	0.2	10	4.8	16.2	21.0	30.8	10.9	27.3	0.9	2.3	0.3	0.9
d 1.8-2.0	11.11	1.21	9.16	18.70	17.6	0.1	10	2.5	13.9	16.4	32.2	12.2	29.3	0.9	4.9	0.2	0.8
d 2.0-2.1	6.39	0.73	8.73	10.27	6.1	0.0	11.4	2.3	11.1	13.4	32.9	11.9	30.4	0.9	5.2	0.2	0.8
d 2.1-2.2	4.99	0.62	8.05	7.40	10.5	0.1	11.0	5.2	17.1	22.2	40.3	12.6	13.9	0.3	2.4	0.3	0.6
media					12.8		10.6	3.7	14.6	18.3	34.1	11.9	25.2	0.7	3.7	0.2	0.8
1631 d.C.																	
d 1.6-1.8	9.60	0.63	15.22	11.07	21.2	0.2	12.5	3.1	29.8	32.9	23.0	6.7	24.9	0.8	2.2	0.5	1.4
d 1.8-2.0	6.38	0.48	13.24	15.52	19.7	0.1	10.1	4.1	22.4	26.5	29.9	8.8	24.8	0.6	2.1	0.4	1.1
d 2.0-2.1	4.17	0.38	11.05	19.10	17.3	0.1	11.8	3.6	17.1	20.7	32.3	7.7	27.5	0.7	2.1	0.3	0.9
d 2.1-2.2	3.53	0.35	10.14	12.27	19.0	0.1	12.2	2.8	13.3	16.1	36.1	9.8	25.8	0.6	3.5	0.2	0.7
media					19.3		11.7	3.4	20.7	24.1	30.3	8.3	25.8	0.7	2.5	0.3	1.0
2300 a.C.																	
d 1.6-1.8	10.25	0.62	19.94	9.00	10.6	0.3	12.6	5.8	29.8	35.6	30.3	5.4	16.2	0.5	0.9	0.6	1.1
d 1.8-2.0	12.43	0.39	14.62	26.60	7.4	0.3	11.0	6.6	46.1	52.7	20.0	3.9	12.4	0.5	0.6	1.1	1.9
d 2.0-2.1	6.11	0.31	10.25	23.45	7.2	0.2	14.1	6.0	33.1	39.1	26.6	5.1	15.2	0.5	0.9	0.6	1.2
d 2.1-2.2	4.38	0.27	9.78	12.72	7.0	0.2	12.0	5.4	23.9	29.3	32.9	7.3	18.4	0.5	1.4	0.4	0.9
d 2.2-2.3	3.44	0.09	9.69	11.34	7.1	0.1	10.6	5.8	21.0	26.8	35.9	8.2	18.5	0.4	1.4	0.4	0.8
media					7.9		12.1	5.9	30.8	36.7	29.1	6.0	16.1	0.5	1.0	0.6	1.2
^a alkC/OalkC: [(0-45)/(60-110)]; Arl: (110-160)/ [(0-45)+(45-60)+(60-110)+(160-190)]; LigR: (45-60)/(145-160); HB: [(0-45)+(110-160)] / [(45-60)+(60-110)+(160-190)]																	

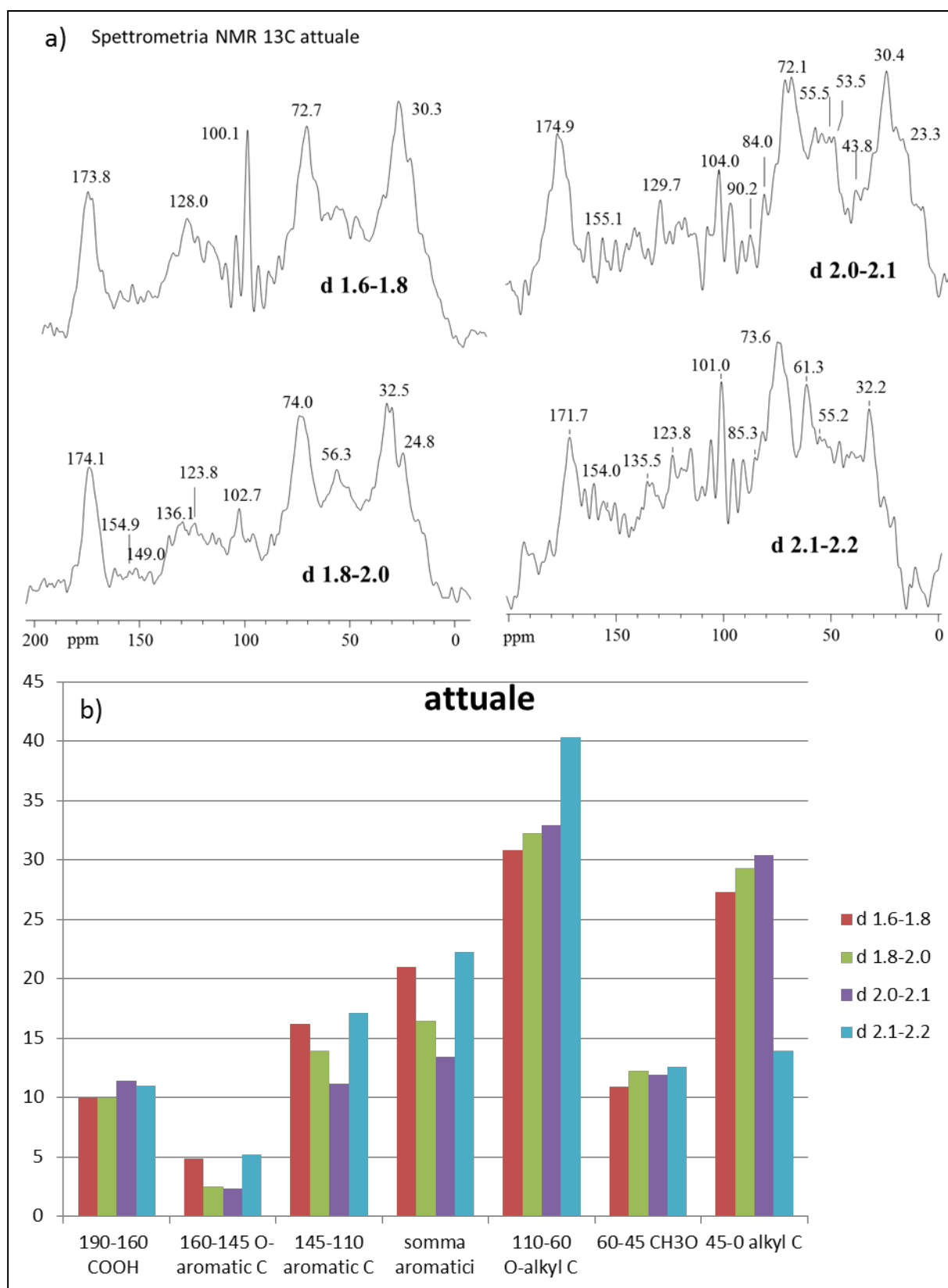


Figura 3.31: campione attuale: a) spettri NMR delle frazioni da 1.6 a 2.2 g/cm³ 13C; b) distribuzioni relative dei gruppi funzionali del CO nelle frazioni estratte 1.6 a 2.2 g/cm³

attuale: analizzando la distribuzione relativa dei vari gruppi funzionali si osserva che: gli O-alkyl-C (34.1%) sono presenti in quantità maggiore, seguiti da alkyl-C (25.2%) e aromatic-C (14.6%) (vedi tabella 3.16); all'aumentare della densità di estrazione (fino a densità 2.1 g/cm³) si osserva una diminuzione della frazione aromatica (Σ aromatici) e quindi dell'Arl, ed un relativo lieve aumento delle altre componenti (O-alkyl-C, CH₃O, alkyl-C) e del LigR. Un incremento significativo della % di O-alkyl-C (attribuibili ai carboidrati) e dei composti aromatici, si osserva solo per la frazione 2.1-2.2 g/cm³. Sempre nelle frazioni comprese tra 1.6 a 2.1 g/cm³, l'RA e l'HB sono costanti, mentre si riducono notevolmente nelle frazioni con densità 2.1-2.2 g/cm³ (RA: da 0.9 a 0.3; HB: da 0.9 a 0.3).

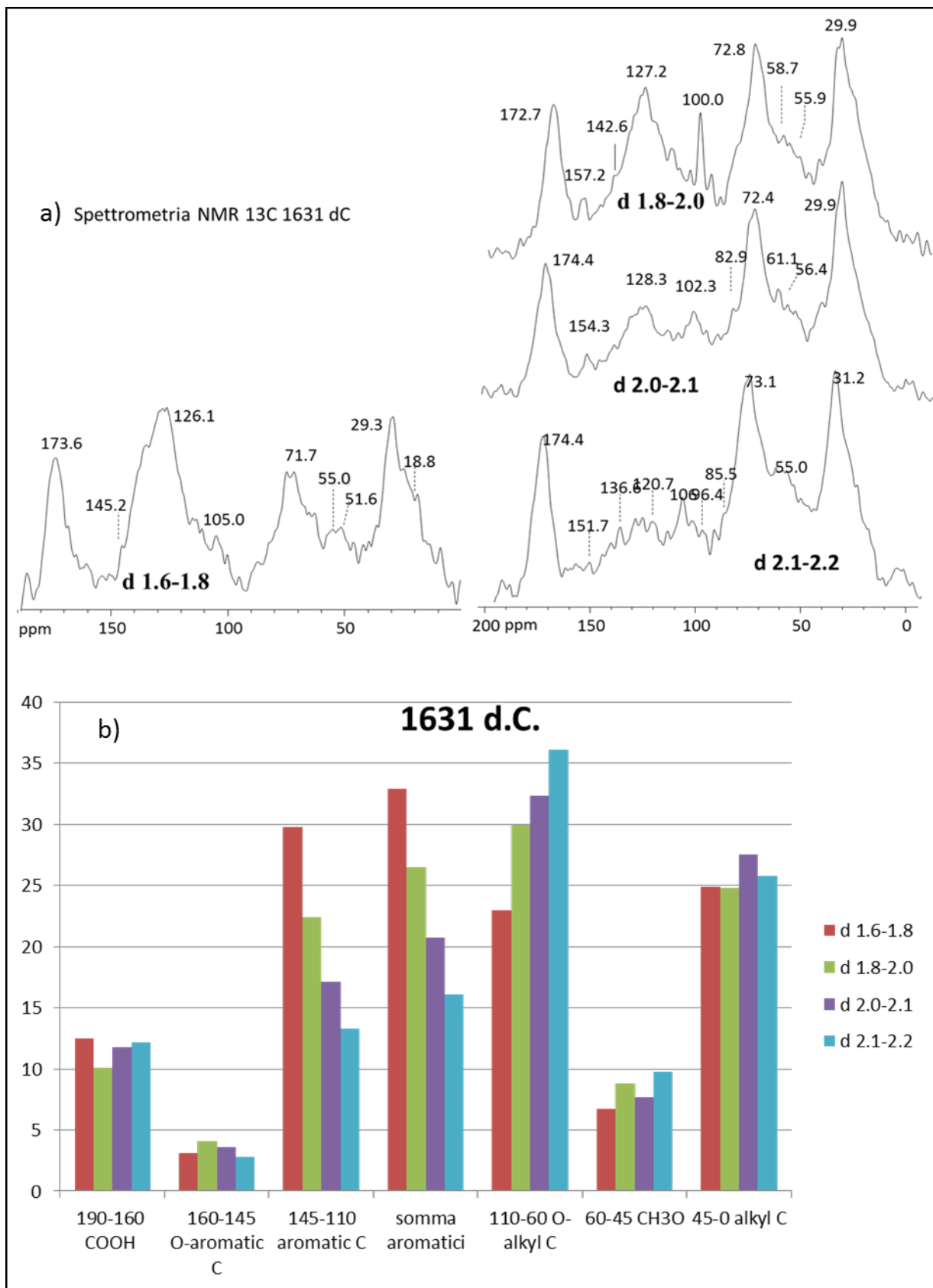


Figura 3.32: campione 1631 d.C.: a) spettri NMR delle frazioni da 1.6 a 2.2 g/cm^3 ^{13}C ; b) distribuzioni relative dei gruppi funzionali del CO nelle frazioni estratte 1.6 a 2.2 g/cm^3

1631 d.C.: analizzando la distribuzione media dei gruppi funzionali in tutte le frazioni si osserva che (Tabella 3.16): gli O-alkyl-C sono presenti in quantità maggiore (30.3%), seguiti da alkyl-C (25.8%) e aromatic -C (20.7%).

All'aumentare della densità di estrazione, i contenuti delle frazioni (Figura 3.30b) COOH e alkyl-C variano di poco (da 10.1 a 12.5% e da 24.8 a 27.5%, rispettivamente), mentre aumentano quelli di CH₃O (da 6.7 a 9.8%) e O-alkyl-C (da 23 a 36.1%); la Σ aromatici, e quindi l'Arl, tendono a diminuire (da 32.9 a 16.1% e da 0.5 a 0.2, rispettivamente), così come l'HB (da 1.4 a 0.7) e l'RA (da 0.8 a 0.6). Tali risultati indicano che nelle frazioni più leggere si concentra la componente organica tendenzialmente meno alterabile, mentre in quelle relativamente più pesanti prevale la componente attribuibile a proteine e carboidrati, che mostra valori di C/N più bassi (da 14.1 a 9.8 al ridursi della densità).

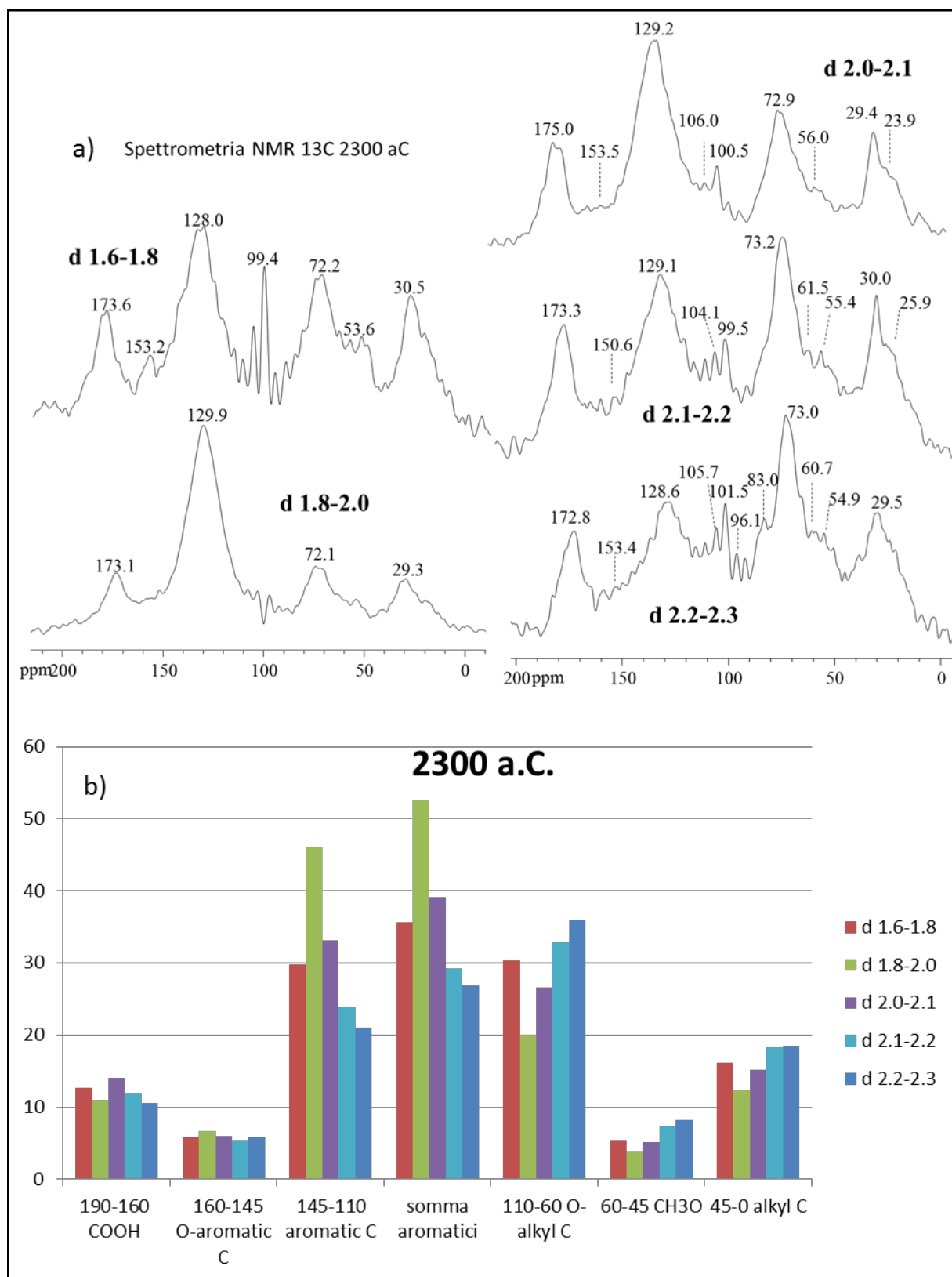


Figura 3.33: campione 2300 a.C.: a) spettri NMR delle frazioni da 1.6 a 2.3 g/cm^3 ^{13}C ; b) distribuzioni relative dei gruppi funzionali del CO nelle frazioni estratte 1.6 a 2.3 g/cm^3

2300 a.C.: analizzando la distribuzione media dei gruppi funzionali in tutte le frazioni si osserva che: gli aromatic-C sono presenti in quantità maggiore (30.8%), seguiti da O-alkyl-C (29.1%) e dagli alkyl-C (16.1%). I contenuti di COOH e degli O-aromatic-C variano (da 10.6 a 14.1, da 5.8 a 6.6, rispettivamente), ma non seguono l'aumento di densità. All'aumentare della densità di estrazione, invece, aumentano gli O-alkyl-C (da 30.3 a 35.9%), i CH₃O (da 5.4 a 8.2%) e gli alkyl-C (da 16.2 a 18.5%); diversamente, diminuiscono gli aromatic-C (da 29.8 a 21%) e quindi l' A_{rl} (da 0.6 a 0.4) e l'HB (da 1.1 a 0.8), mentre si mantiene costante l'RA. Tali risultati, anche per questo suolo, sembrano indicare che nelle frazioni più leggere si concentra la componente organica tendenzialmente meno alterabile, mentre in quelle relativamente più pesanti prevale la componente attribuibile a proteine e carboidrati, che mostra valori di C/N più bassi (da 15.7 a 11.0).

La frazione con densità 1.8-2.0 g/cm³ presenta delle caratteristiche anomale rispetto alle altre: il contenuto della frazione aromatica (46.1% di aromatic-C), l'A_{rl} (1.1), l'HB (1.9) e il rapporto C/N (20.1) mostra i valori più elevati in assoluto misurati per tutti i suoli analizzati. Tale risultato suggerisce che la componente organica estratta in questa densità è molto poco suscettibile all'alterazione.

In sintesi, i risultati del ¹³C NMR sembrano indicare, per tutti e tre i suoli, una progressiva diminuzione del contenuto di composti aromatici (110-160 ppm) all'aumentare della densità delle frazioni, parallelamente al contenuto di ITM rilevato dalle analisi chimiche e confermato dalle analisi FT-IR e di ²⁹Si e ²⁷Al NMR. All'aumentare della densità delle frazioni, si osserva un tendenziale incremento sia del contenuto di carboidrati e polisaccaridi, che del rapporto LigR; l'aumento di quest'ultimo, dovuto all'incremento relativo delle aree tra 45 e 60 ppm unitamente alla diminuzione della presenza di composti fenolici (145-160 ppm), suggerisce un maggior contributo di composti azotati nelle frazioni a maggiore densità, in accordo anche con i valori del rapporto C/N delle analisi elementari.

Dai risultati ottenuti e considerando che con l'aumentare della densità è stato osservato un trend di diminuzione del rapporto C/ITM (figura 3.14), si ritiene possibile individuare due gruppi di associazioni organo-minerali: 1) frazioni tra 1.9-2.1 g/cm³, caratterizzate dai contenuti maggiori di ITM-composti aromatici, con rapporto C/ITM in media compreso tra 0.79 e 0.49; 2) frazione tra 2.1 e 2.2 g/cm³, con minori contenuti ITM-composti aromatici e crescenti ITM-carboidrati/proteine, con rapporto C/ITM pari in media a 0.33. Quindi, alla

luce dei risultati sulla caratterizzazione della SOM e considerando che Basile-Doelsh et al. (2007) ipotizzano per gli ITM valori di densità variabili tra 2.1 e 2.4 g/cm³, in aggiunta a quanto ipotizzato (paragrafo 3.3.4) per spiegare la presenza di complessi organo-minerali con diverse densità (da 1.6 a 2.3/2.4 g/cm³), bisogna che si valutino anche l'effetto della presenza di SO con diversa densità e la presenza, in queste frazioni, di ITM con densità diversa.

Il confronto delle tipologie di sostanza organica tra i tre suoli, evidenzia un contenuto medio più basso di sostanze aromatiche nel suolo superficiale (attuale)(18.3%), di più recente formazione, rispetto al suolo più antico (2300 a.C.)(36.7%), così come confermato dall'HB che mostra valori in aumento con la profondità dei suoli (da 0.7 ad 1.2). Tali dati sembrano indicare la tendenza nel tempo all'accumulo nel suolo di SO chimicamente recalcitrante. Ciononostante, anche le frazioni lipidica (alkyl-C) (dal 25 al 16% nel suolo attuale e in 2300 a.C., rispettivamente) e carboidratica (O-alkyl-C) (dal 34 al 29% nel suolo attuale e in 2300 a.C., rispettivamente) costituiscono una frazione significativa delle SOM dei tre suoli analizzati, indicando il ruolo degli ITM nella formazione di complessi OM-ITM piuttosto stabili. Inoltre, considerando che il loro contenuto si riduce con l'età dei suoli, se ipotizziamo che la SO apportata in questi suoli sia stata dello stesso tipo, la preservazione in complessi di queste componenti "più degradabili" può essere ritenuta parziale.

3.4 Schede pedologiche

3.4.1 P1 Palma Campania

Data: 9/6/2010

Tipo rilievo: Profili su sezione archeologica a gradoni

Rilevatore: Dr.ssa Simona Vingiani Dr. Moretti Pierpaolo

Comune e provincia: Palma Campania (NA)

Località: Pozzo Ceravolo

Coordinate (WGS84): 40°52'35.56"N; 14°31'47.09"E

Quota: 345 m.s.l.

Pendenza: 2%

Esposizione: SE

Morfologia: Pianeggiante

Substrato pedogenetico: Prodotti d'eruzione vesuviane e materiali di dilavamento più o meno pedogenizzati del M. Somma (F 185 della carta geologica dei suoli; scala 1:100000)

Uso del Suolo: Arboreto coetaneo

Vegetazione: Nocciolo (*Corylus avellana*)

Aspetti superficiali del suolo: nudo, ricoperto da foglie

Microrilievo: assente

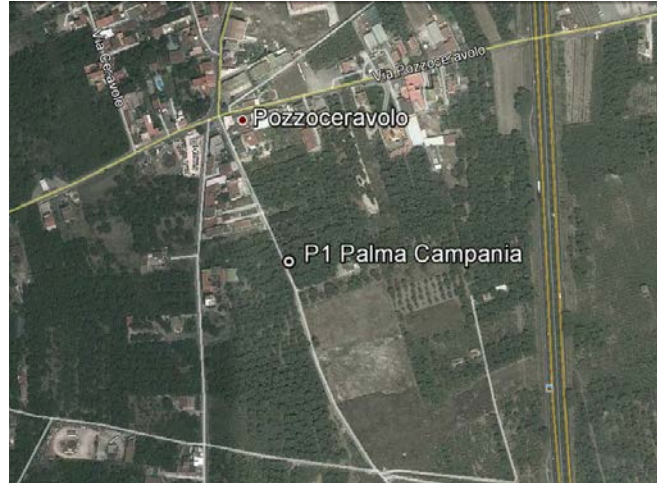
Rocciosità: assente

Pietrosità superficiale: assente

Screziature superficiali: assenti

Classe di drenaggio: ben drenato

Profondità della falda: non rilevata



SEZIONE A



A1 0 – 25 cm

Limite inferiore: abrupto lineare. **Colore secco:** 10YR 6/1 (grigio) **Colore umido:** 10YR 3/2 (bruno). **Struttura:** primaria grumosa (0.2-0.8), debolmente sviluppata; secondaria poliedrica subangolare (2-4) debolmente sviluppata. **Consistenza:** poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** poco umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Screziature:** assenti. **Radici:** poche molto fini. **Attività biologica:** moderata.

A2 25 – 65 cm

Limite inferiore: chiaro lineare. **Colore secco:** 10YR 6/1 (grigio) **Colore umido:** 10YR 3/2 (bruno). **Struttura:** primaria grumosa (0.2-1), debolmente sviluppata; secondaria poliedrica subangolare (2-3) debolmente sviluppata. **Consistenza:** poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** poco umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Screziature:** assenti. **Radici:** scarse fini e grandi. **Attività biologica:** moderata.

A3 65 – 115 cm

Limite inferiore: chiaro lineare. **Colore secco:** 10YR 5/1 (grigio) **Colore umido:** 10YR 3/1 (grigio molto scuro). **Struttura:** primaria grumosa (0.2-1), debolmente sviluppata; secondaria poliedrica subangolare (2-3) debolmente sviluppata. **Consistenza:** poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Screziature:** assenti. **Radici:** molto scarse fini e medie. **Attività biologica:** assente.

C1 115 – 130 cm

Limite inferiore: abrupto ondulato. **Colore secco:** 10YR 6/1 (grigio) **Colore umido:** 10YR 3/1 (grigio molto scuro). **Struttura:** incoerente. **Consistenza:** non resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** poco umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Screziature:** assenti. **Radici:** molto scarse fini e medie. **Attività biologica:** assente.

C2 (eruzione 1631) 130 – 140 cm

Limite inferiore: abrupto ondulato. **Struttura:** sciolto. **Umidità:** poco umido. **Contenuto in scheletro:** dominante (100%). **Effervescenza HCl:** assente. **Radici:** molto scarse fini e medie. **Attività biologica:** assente.

2Ab 140 – 155 cm

Limite inferiore: abrupto lineare. **Colore secco:** 2.5Y 6/4 (bruno rossastro chiaro) **Colore umido:** 2.5YR 4/4 (bruno rossastro). **Struttura:** primaria grumosa (0.2-1), debolmente sviluppata; secondaria poliedrica subangolare (1.5-3) debolmente sviluppata. **Consistenza:** moderatamente resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** poco umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Screziature:** assenti. **Radici:** molto scarse fini. **Attività biologica:** assente.

SEZIONE B



2Ab2 155 - 175 cm (0 – 20 cm)

Limite inferiore: chiaro lineare. **Colore secco:** 10YR 5/3 (bruno) **Colore umido:** 10YR 3/2 (bruno). **Struttura:** primaria grumosa (0.2-0.8), debolmente sviluppata; secondaria poliedrica subangolare (1-2) debolmente sviluppata. **Consistenza:** poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Screziature:** assenti. **Radici:** poche molto fini. **Attività biologica:** moderata.

2Ab3 175 - 205 cm (20 – 50 cm)

Limite inferiore: graduale ondulado. **Colore secco:** 10YR 5/2 (bruno grigiastro) **Colore umido:** 10YR 3/1 (grigio molto scuro). **Struttura:** primaria grumosa (0.2-1), debolmente sviluppata; secondaria poliedrica subangolare (1-2.5) debolmente sviluppata. **Consistenza:** poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Screziature:** assenti. **Radici:** assenti. **Attività biologica:** assente.

2Bwb/2BCb 205 - 235 cm (50 – 80 cm)

Limite inferiore: chiaro lineare. **Colore secco:** 10YR 5/3 (bruno) **Colore umido:** 10YR 3/2 (bruno). **Struttura:** primaria grumosa (0.2-1), debolmente sviluppata; secondaria poliedrica subangolare (1-2.5) debolmente sviluppata. **Consistenza:** poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** poco umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Screziature:** assenti. **Radici:** assenti. **Attività biologica:** assente.

2CBb 235 - 255 cm (80 – 100 cm)

Limite inferiore: chiaro ondulado. **Colore secco:** 10YR 5/3 (bruno) **Colore umido:** 10YR 3/2 (bruno). **Struttura:** sciolto. **Consistenza:** non resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** poco umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Screziature:** assenti. **Radici:** assenti. **Attività biologica:** assente.

2Cb1 255 - 270 cm (100 – 115 cm)

Limite inferiore: chiaro ondulado. **Colore secco:** 10YR 6/3 (bruno chiaro) **Colore umido:** 10YR 5/3 (bruno). **Struttura:** sciolto. **Consistenza:** compatto, non adesivo, non plastico. **Umidità:** poco umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Effervescenza HCl:** assente. **Radici:** assenti. **Attività biologica:** assente.

2Cb2 (pomici) 270 - 285 cm (115 – 130 cm)

Limite inferiore: abrupto lineare. **Struttura:** sciolto. **Umidità:** poco umido. **Contenuto in scheletro:** dominante (100%). **Effervescenza HCl:** assente. **Radici:** assenti. **Attività biologica:** assente.

2Cb3 (alluvione post Pollena) 258 - 315 cm (130 – 160 cm)

Limite inferiore: abrupto lineare. **Struttura:** sciolto. **Umidità:** secco. **Contenuto in scheletro:** dominante (100%). **Effervescenza HCl:** assente. **Radici:** assenti. **Attività biologica:** assente.

SEZIONE C



2Cb4 (alluvione di Pollena) 315 - 327 cm (0 – 12 cm)

Limite inferiore: abrupto lineare. **Colore secco:** 10YR 7/1 (grigio chiaro). **Colore umido:** 10YR 6/2 (grigio chiaro brunastro). **Struttura:** sciolto. **Consistenza:** compatto, non adesivo, non plastico. **Effervescenza HCl:** assente. **Radici:** assenti. **Attività biologica:** assente.

2Cb5 (pomici di Pollena) 327 - 380 (12 – 65 cm)

Limite inferiore: abrupto lineare. **Struttura:** sciolto. **Umidità:** secco. **Contenuto in scheletro:** dominante (100%). **Effervescenza HCl:** assente. **Radici:** assenti. **Attività biologica:** assente.

3Ab 380 - 410 cm (65 – 95 cm)

Limite inferiore: abrupto lineare. **Colore secco:** 10YR 5/2 (bruno grigiastro). **Colore umido:** 10YR 4/1 (grigio scuro). **Struttura:** primaria grumosa (0.2-0.5), debolmente sviluppata; secondaria poliedrica subangolare (1.5-3) debolmente sviluppata. **Consistenza:** poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** poco umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Screziature:** assenti. **Radici:** assenti. **Attività biologica:** assente.

3ABb 410 - 440 cm (95 – 125 cm)

Limite inferiore: chiaro ondulato. **Colore secco:** 10YR 6/3 (bruno chiaro). **Colore umido:** 10YR 4/1 (grigio scuro). **Struttura:** primaria grumosa (0.2-0.5), debolmente sviluppata; secondaria poliedrica subangolare (1.5-3) debolmente sviluppata. **Consistenza:** poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** poco umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Screziature:** assenti. **Radici:** assenti. **Attività biologica:** assente.

3BCb1 440 - 460 cm (125 – 145 cm)

Limite inferiore: abrupto ondulato. **Colore secco:** 10YR 5/2 (bruno grigiastro). **Colore umido:** 10YR 4/3 (bruno). **Struttura:** primaria grumosa (0.2-0.5), debolmente sviluppata; secondaria poliedrica subangolare (1.5-3) debolmente sviluppata. **Consistenza:** compatto, non adesivo, non plastico. **Umidità:** poco umido. **Contenuto in scheletro:** presenti tasche di pomici. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Screziature:** assenti. **Radici:** assenti. **Attività biologica:** assente.

3Cb1 (ceneritico e sabbioso) 460 - 470 cm (145 – 155 cm)

Limite inferiore: abrupto lineare. **Colore secco:** 10YR 5/3 (bruno). **Colore umido:** 10YR 4/3 (bruno). **Struttura:** sciolto. **Umidità:** poco umido. **Effervescenza HCl:** assente. **Radici:** assenti. **Attività biologica:** assente.

SEZIONE D



3Cb2 (alluvione Pompei 79 d.c.) 470 - 495 cm (0 – 25 cm)

Limite inferiore: abrupto ondulato. **Struttura:** massivo. **Umidità:** secco. **Consistenza:** compatto. **Effervescenza HCl:** assente.

3Cb3 (pomici Pompei 79 d.c.) 495 - 502 cm (25 – 32 cm)

Limite inferiore: abrupto ondulato. **Struttura:** sciolto. **Umidità:** secco. **Effervescenza HCl:** assente.

4Ab1 502 - 512 cm (32 – 42 cm)

Limite inferiore: abrupto ondulato. **Colore secco:** 10YR 5/3 (bruno). **Colore umido:** 10YR 4/3 (bruno). **Struttura:** primaria poliedrica subangolare (2-4 e 1-2) debolmente sviluppata; secondaria grumosa (0.2-1), debolmente sviluppata; **Consistenza:** poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Screziature:** assenti. **Radici:** assenti. **Attività biologica:** assente.

4Ab2 512 -522 cm (42 – 52 cm)

Limite inferiore: abrupto ondulato. **Colore secco:** 10YR 5/3 (bruno). **Colore umido:** 10YR 4/3 (bruno). **Struttura:** poliedrica subangolare (2-4 e 1-2) debolmente sviluppata **Consistenza:** compatto, non adesivo, non plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Screziature:** assenti. **Radici:** assenti. **Attività biologica:** assente. **Note:** battuto stradale.

4Ab3 522 – 565 cm (52 – 95 cm)

Limite inferiore: abrupto ondulato. **Colore secco:** 10YR 4/3 (bruno). **Colore umido:** 10YR 3/2 (bruno). **Struttura:** poliedrica subangolare (4-5 e 1-2) debolmente sviluppata. **Consistenza:** poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Screziature:** assenti. **Radici:** assenti. **Attività biologica:** assente.

4Cb 565 – 572 cm (95 – 102 cm)

Limite inferiore: chiaro ondulato. **Colore secco:** 10YR 4/1 (grigio scuro). **Colore umido:** 10YR 3/2 (bruno). **Struttura:** sciolto. **Umidità:** secco. **Effervescenza HCl:** assente. **Note:** livello di sabbiline, eruzione AP.

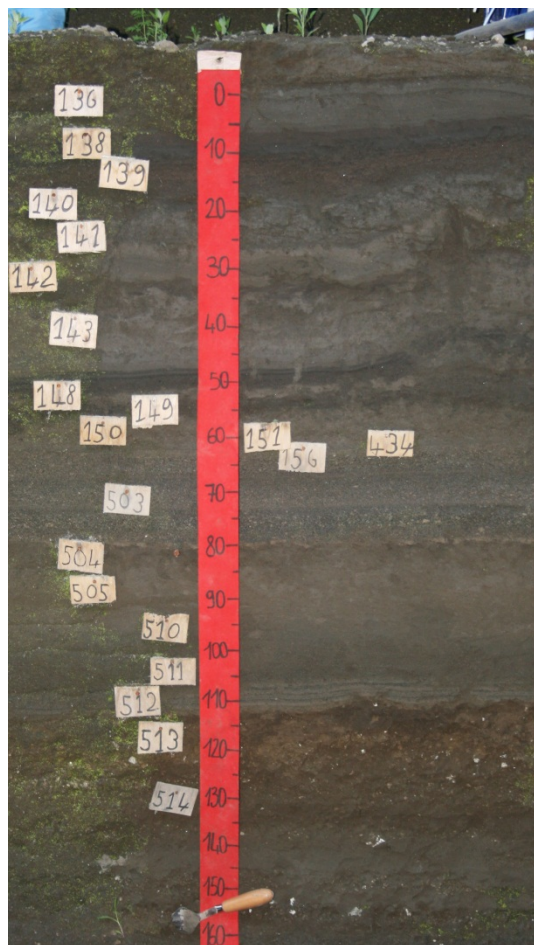
5Ab 572 – 595 cm (102 – 125 cm)

Limite inferiore: abrupto ondulato. **Colore secco:** 10YR 4/1 (grigio scuro). **Colore umido:** 10YR 3/2 (bruno). **Struttura:** poliedrica subangolare (1-3 e 4.5-6) debolmente sviluppata. **Consistenza:** poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Screziature:** assenti. **Radici:** assenti. **Attività biologica:** assente.

5Cb1 595 – 610 cm (125 – 140 cm)

Limite inferiore: chiaro ondulato. **Struttura:** sciolto. **Umidità:** secco. **Effervescenza HCl:** assente. **Note:** alluvione e ceneri AP.

SEZIONE E



Serie di orizzonti 5C 610 – 690 cm (0-80 cm)

Serie di livelli eruttivi A-P (Avellino Pompei)

5CB 690 – 700 cm (80 – 90 cm)

Limite inferiore: abrupto ondulato. **Colore secco:** 10YR 6/2 (grigio chiaro brunastro). **Colore umido:** 10YR 4/1 (grigio scuro). **Struttura:** poliedrica subangolare (1-3) debolmente sviluppata. **Consistenza:** moderatamente resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** secco. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Screziature:** assenti. **Radici:** assenti. **Attività biologica:** assente.

Serie di orizzonti 5C 700 – 720 cm (90-110 cm)

Serie di livelli eruttivi A-P (Avellino Pompei)

6AC 720 – 735 cm (110 – 125 cm)

Limite inferiore: chiaro lineare. **Colore secco:** 10YR 5/6 (bruno giallastro). **Colore umido:** 10YR 4/3 (bruno). **Struttura:** grumosa (0.2-0.8) debolmente sviluppata. **Consistenza:** poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** secco. **Contenuto in scheletro:** 5% formato da pomici di dimensioni variabili tra 1 e 4 cm.. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Screziature:** assenti. **Radici:** assenti. **Attività biologica:** assente. **Note:** le pomici sono completamente ricoperte da terra.

Serie di orizzonti 6C 735 – 770 cm (125-160 cm)

Serie di livelli eruttivi A-P (Avellino Pompei)

SEZIONE F1



Serie di orizzonti 6C 770 – 820 cm (0-50 cm)

Serie di livelli eruttivi A-P (Avellino Pompei)

7C1 (pomici di Avellino 1800 a.c.) 940 – 960 cm (50 – 170 cm)

Limite inferiore: abrupto ondulato. **Struttura:** sciolto. **Umidità:** secco.

Consistenza: compatto. **Effervescenza HCl:** assente.

7C2 940 – 960 cm (170 – 190 cm)

Limite inferiore: abrupto ondulato. **Struttura:** sciolto. **Umidità:** secco.

Consistenza: compatto. **Effervescenza HCl:** assente. **Note:** (sabbiline vulcaniche del primo fall di Avellino)

8Ab 960 – 980 cm (190 – 210 cm)

Limite inferiore: chiaro ondulato. **Colore secco:** 10YR 3/1 (grigio molto scuro). **Colore umido:** 10YR 2/1 (nero). **Struttura:** primaria grumosa (0.3-1 e 1-2), moderatamente sviluppata; secondaria poliedrica subangolare (3-4) tra debolmente e moderatamente sviluppata.

Consistenza: poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti.

Effervescenza HCl: assente. **Pellicole:** assenti. **Screziature:** assenti.

Radici: assenti. **Attività biologica:** assente.

8Bwb/8BCb 980 1000 cm (210-230 cm)

Limite inferiore: abrupto ondulato. **Colore secco:** Bw: 10YR 3/3 (bruno scuro). BC 10YR 5/6 (bruno giallastro). **Colore umido:** Bw 10YR 3/2 (bruno) BC 10YR 4/4 (bruno giallastro scuro). **Struttura:** primaria grumosa (0.3-1 e 1-2), tra debolmente e moderatamente sviluppata; secondaria poliedrica subangolare (3-4) tra debolmente e moderatamente sviluppata.

Consistenza: poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** assente.

Concrezioni e noduli: assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti.

Screziature: assenti. **Radici:** assenti. **Attività biologica:** assente.



SEZIONE F2

Approfondimento della sezione F effettuato con scavo a mano. Gli orizzonti: "sez F1 Ab 190-210" e "sez F1 Bw/BC 210-230" corrispondono alle profondità 0-20 e 20-40



9Ab1 1000 – 1011 cm (40 – 51 cm)

Limite inferiore: chiaro ondulato. **Colore secco:** 10YR 3/2 (bruno). **Colore umido:** 10YR 2/2 (bruno molto scuro). **Struttura:** primaria grumosa (0.2-0.5), moderatamente sviluppata; secondaria poliedrica subangolare (1-2) moderatamente sviluppata. **Consistenza:** poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Screziature:** assenti. **Radici:** assenti. **Attività biologica:** assente.

9Ab2 1011 – 1030 cm (51 - 70 cm)

Limite inferiore: chiaro ondulato. **Colore secco:** 10YR 3/2 (bruno). **Colore umido:** 10YR 2/2 (bruno molto scuro). **Struttura:** primaria grumosa (1-2), moderatamente sviluppata; secondaria poliedrica subangolare (2-4) moderatamente sviluppata. **Consistenza:** poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Screziature:** assenti. **Radici:** assenti. **Attività biologica:** assente.

9Btb 1030 – 1045 cm (70 – 90 cm)

Limite inferiore: chiaro ondulato. **Colore secco:** 10YR 5/6 (bruno giallastro). **Colore umido:** 10YR 4/4 (bruno giallastro scuro). **Struttura:** primaria poliedrica subangolare (2-5) tra moderatamente e fortemente sviluppata; secondaria grumosa (0.5-1), tra moderatamente e fortemente sviluppata; **Consistenza:** resistente, poco adesivo, moderatamente plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** pochi noduli di Fe-Mn di piccole dimensioni (0.1-0.2 cm). **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** di argilla ubicate nei pori e tra gli aggregati. **Screziature:** assenti. **Radici:** assenti. **Attività biologica:** assente.

9BC 1045 – 1050 cm (90 – 95 cm)

Limite inferiore: chiaro ondulato. **Colore secco:** 10YR 7/3 (bruno molto chiaro). **Colore umido:** 10YR 4/4 (bruno giallastro scuro). **Struttura:** primaria poliedrica subangolare (2-5) tra moderatamente e fortemente sviluppata. **Consistenza:** poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** pochi noduli di Fe-Mn di piccole dimensioni (0.1-0.2 cm). **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Screziature:** assenti. **Radici:** assenti. **Attività biologica:** assente.

9C 1050 – 1055+ cm (95 – 100+ cm)

Limite inferiore: sconosciuto. **Colore secco:** 10YR 7/4 (bruno molto chiaro). **Colore umido:** 10YR 4/3 (bruno).

3.4.2 P2 Monteforte Irpino

Data: 15/6/2010

Tipo rilievo: Profilo su sezione a fronte strada

Rilevatore: Dr.ssa Simona Vingiani, Dr. Moretti Pierpaolo

Comune e provincia: Monteforte Irpino (AV)

Coordinate (WGS84): 40°54'12.89"N; 14°40'22.50"E

Quota: 512 m.s.l.

Pendenza: 30%

Esposizione: W

Morfologia: Parte bassa del versante

Substrato pedogenetico: Calcarei grigi, bianchi o avana, detritici, a luoghi cristallini (Monti di Avella), compatti, raramente conglomeratici (F. 185 carta geologica scala 1:100000)

Parent matereal: Prodotti d'eruzioni vesuviane

Uso del Suolo: Arboreto

Vegetazione: Nocciolo (*Corylus avellana*)

Aspetti superficiali del suolo: nudo, ricoperto da foglie

Microrilievo: assente

Rocciosità: assente

Pietrosità superficiale: assente

Fessure superficiali: assenti

Classe di drenaggio: ben drenato

Profondità della falda: non rilevata





A 0 – 40 cm

Limite inferiore: abrupto lineare. **Colore secco:** 7.5Y 6/2 (grigio brunastro chiaro) **Colore umido:** 7.5Y 4/2 (bruno oliva scuro). **Struttura:** grumosa fine e media, debolmente sviluppata. **Consistenza:** poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** comune di piccole dimensioni (pomici). **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Fenditure o fessure:** assenti. **Radici:** comuni fini e medie. **Attività biologica:** elevata.

C 40-170 cm (pomici eruzione di Avellino ≈1600 1800 a.C.)

2Ab 170 – 200 cm

Limite inferiore: chiaro lineare. **Colore secco:** 7.5Y 6/4 (bruno chiaro) **Colore umido:** 7.5Y 4/6 (bruno intenso). **Struttura:** primaria poliedrica sub angolare media debolmente sviluppata e secondaria grumosa media debolmente sviluppata. **Consistenza:** poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** comune di piccole e medie dimensioni (pomici). **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Fenditure o fessure:** assenti. **Radici:** poche fini e medie. **Attività biologica:** assente.

2Bwb1 200 – 225 cm

Limite inferiore: chiaro lineare. **Colore secco:** 10YR 6/3 (bruno chiaro) **Colore umido:** 10YR 5/6 (bruno intenso). **Struttura:** primaria grumosa media debolmente sviluppata e secondaria poliedrica sub angolare fine debolmente sviluppata. **Consistenza:** poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** comune di piccole e medie dimensioni (pomici). **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Fenditure o fessure:** assenti. **Radici:** comuni fini e medie. **Attività biologica:** assente.

2Bwb2 225 – 245 cm

Limite inferiore: chiaro lineare. **Colore secco:** 10YR 6/3 (bruno chiaro) **Colore umido:** 10YR 5/8 (bruno intenso). **Struttura:** primaria poliedrica sub angolare media debolmente sviluppata e secondaria grumosa media moderatamente sviluppata. **Consistenza:** moderatamente resistente, non adesivo, poco plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** comune di piccole e medie dimensioni (pomici). **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Fenditure o fessure:** assenti. **Radici:** poche fini e medie. **Attività biologica:** assente.

2Btb 245 – 295 cm

Limite inferiore: abrupto ondulato. **Colore secco:** 10YR 5/3 (bruno) **Colore umido:** 10YR 4/4 (bruno). **Struttura:** primaria poliedrica sub angolare media moderatamente sviluppata e secondaria grumosa media moderatamente sviluppata. **Consistenza:** resistente, non adesivo, poco plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** comune di piccole e medie dimensioni (pomici). **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** (di argilla) comuni. **Fenditure o fessure:** assenti. **Radici:** poche fini e medie. **Attività biologica:** assente.



2C 295 – 425 cm (pomici eruzione di Mercato ≈8900 a.C.)

3Ab/Bwb 425 – 450 cm (0-25 cm)

Limite inferiore: graduale lineare. **Colore secco:** 10YR 5/3 (bruno)
Colore umido: 10YR 3/4 (bruno scuro). **Struttura:** primaria poliedrica sub angolare media e grande moderatamente sviluppata e secondaria grumosa media moderatamente sviluppata.
Consistenza: moderatamente resistente, non adesivo, non plastico.
Umidità: umido. **Contenuto in scheletro:** scarso di piccole dimensioni (pomici). **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Fenditure o fessure:** assenti. **Radici:** assenti. **Attività biologica:** assente.

3Bwb 450 – 470 cm (25-45 cm)

Limite inferiore: graduale lineare. **Colore secco:** 10YR 6/6 (bruno giallastro) **Colore umido:** 10YR 3/4 (bruno scuro). **Struttura:** poliedrica sub angolare media e grande moderatamente sviluppata.
Consistenza: poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** scarso di piccole dimensioni (pomici). **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Fenditure o fessure:** assenti. **Radici:** assenti. **Attività biologica:** assente.

3Btb 470 – 515 cm (45-80 cm)

Limite inferiore: graduale ondulato. **Colore secco:** 10YR 6/4 (bruno chiaro) **Colore umido:** 10YR 3/2 (bruno scuro). **Struttura:** primaria poliedrica sub angolare media e grande moderatamente sviluppata e secondaria grumosa media moderatamente sviluppata.
Consistenza: poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** comune di piccole dimensioni (pomici). **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** (di argilla) comuni. **Fenditure o fessure:** assenti. **Radici:** assenti. **Attività biologica:** assente.

3BCb 515 – 540+ cm (80-105+ cm)

Limite inferiore: sconosciuto. **Colore secco:** 10YR 7/4 (bruno giallastro chiaro) **Colore umido:** 10YR 4/2 (bruno intenso). **Struttura:** poliedrica sub angolare media e grande debolmente sviluppata. **Consistenza:** non resistente, non adesivo, non plastico.
Umidità: umido. **Contenuto in scheletro:** abbondante di piccole e medie dimensioni (pomici). **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Fenditure o fessure:** assenti. **Radici:** assenti. **Attività biologica:** assente.

3.4.3 P3 Aremogna

Data: 18/9/2010

Tipo rilievo: Profilo con scavo appositamente effettuato

Rilevatore: Dr.ssa Simona Vingiani, Dr. Moretti Pierpaolo

Comune e provincia: Aremogna (AQ)

Località: .P.no Aremogna

Coordinate (WGS84): 41°47'40.79"N; 14° 3'25.70"E

Quota: 1425 m.s.l.

Pendenza: 40%

Esposizione: NE

Morfologia: Parte medio bassa del versante di una conca intramontana

Substrato pedogenetico: Calcari micritici avana in strati e banchi, con arnioni e liste di selce (F. 147 carta geologica scala 1:100000)

Parent matereal: Prodotti d'eruzioni vesuviane

Uso del Suolo: Prato

Aspetti superficiali del suolo: ---

Microrilievo: assente

Rocciosità: assente

Pietrosità superficiale: assente

Fessure superficiali: assenti

Classe di drenaggio: ben drenato

Profondità della falda: non rilevata



AREMOGNA



A1 0 – 30 cm

Limite inferiore: chiaro lineare. **Colore secco:** 7.5YR 5/4 (bruno) **Colore umido:** 7.5YR 4/3 (bruno). **Struttura:** grumosa fine e media, moderatamente sviluppata. **Consistenza:** poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Fenditure o fessure:** assenti. **Radici:** abbondanti molto fini e finiu. **Attività biologica:** elevata.

A2 30 – 65 cm

Limite inferiore: chiaro lineare. **Colore secco:** 7.5YR 4/4 (bruno) **Colore umido:** 7.5YR 3/3 (bruno scuro). **Struttura:** primaria poliedrica sub angolare fine e media, moderatamente sviluppata e struttura secondaria granulare fine e media moderatamente sviluppata. **Consistenza:** poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Fenditure o fessure:** assenti. **Radici:** comuni da fini a medie. **Attività biologica:** elevata.

A3 65 – 90 cm

Limite inferiore: chiaro lineare. **Colore secco:** 10YR 4/4 (bruno giallastro scuro) **Colore umido:** 7.5YR 3/2 (bruno scuro). **Struttura:** poliedrica sub angolare grande, moderatamente sviluppata. **Consistenza:** poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Fenditure o fessure:** assenti. **Radici:** comuni fini e grandi. **Attività biologica:** debole.

Ab 90 – 115 cm

Limite inferiore: chiaro lineare. **Colore secco:** 10YR 3/3 (bruno scuro) **Colore umido:** 10YR 2/2 (bruno molto scuro). **Struttura:** poliedrica sub angolare fine e media, moderatamente sviluppata. **Consistenza:** poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** poco umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Fenditure o fessure:** assenti. **Radici:** scarse fini. **Attività biologica:** assente.

ABb1 115 – 130/145 cm

Limite inferiore: chiaro ondulato. **Colore secco:** 10YR 3/3 (bruno scuro) **Colore umido:** 10YR 2/2 (bruno molto scuro). **Struttura:** poliedrica angolare grande, tra moderatamente e fortemente sviluppata. **Consistenza:** moderatamente resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** poco umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Fenditure o fessure:** assenti. **Radici:** molto scarse medie. **Attività biologica:** assente.

Bwb 130/145 – 175 cm

Limite inferiore: sconosciuto. **Colore secco:** 10YR 6/6 (bruno giallastro) **Colore umido:** 7.5YR 4/6 (bruno forte). **Struttura:** poliedrica angolare media, moderatamente sviluppata. **Consistenza:** moderatamente resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** poco umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Fenditure o fessure:** assenti. **Radici:** assenti. **Attività biologica:** assente.

P4 Villa Vallelonga

Data: 5/11/2011

Tipo rilievo: Profilo con scavo appositamente effettuato

Rilevatore: Dr.ssa Simona Vingiani Dr. Moretti Pierpaolo

Comune e provincia: Villa Vallelonga (AQ)

Località: Rifugio S. Elia

Coordinate (WGS84): 41° 51' 24.46"(N); 13° 34' 29.94" (E)

Quota: 1490 m.s.l.

Pendenza: 2%

Esposizione: W

Morfologia: Versante a debole pendenza

Substrato pedogenetico: Rocce carbonatiche

Uso del Suolo: Bosco ceduo coetaneo non gestito

Vegetazione: Faggio (*Fagus silvatica*)

Aspetti superficiali del suolo: nudo, ricoperto da foglie

Microrilievo: assente

Rocciosità: assente

Pietrosità superficiale: assente

Fessure superficiali: assenti

Classe di drenaggio: ben drenato

Profondità della falda: non rilevata

Classificazione WRB 2006: Umbric-Aluandic andosol





A1 0 – 10 cm

Limite inferiore: abrupto lineare. **Colore secco:** 7.5YR 4/3 (bruno) **Colore umido:** 7.5YR 2.5/2 (bruno molto scuro). **Struttura:** grumosa fine e media, moderatamente sviluppata. **Consistenza:** poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Fenditure o fessure:** assenti. **Radici:** comuni molto fini. **Attività biologica:** moderata.

A2 10 – 30 cm

Limite inferiore: chiaro lineare. **Colore secco:** 7.5YR 4/4 (bruno) **Colore umido:** 7.5YR 2.5/2 (bruno molto scuro). **Struttura:** grumosa fine e media, moderatamente sviluppata. **Consistenza:** poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Fenditure o fessure:** assenti. **Radici:** scarse fini e grandi. **Attività biologica:** moderata.

A3 30 – 50 cm

Limite inferiore: chiaro ondulato. **Colore secco:** 10YR 4/4 (bruno giallastro scuro) **Colore umido:** 7.5YR 2.5/3 (bruno molto scuro). **Struttura:** poliedrica sub angolare grande, moderatamente sviluppata. **Consistenza:** poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Fenditure o fessure:** assenti. **Radici:** scarse fini e grandi. **Attività biologica:** debole.

Ab 50 – 70 cm

Limite inferiore: chiaro lineare. **Colore secco:** 10YR 3/3 (bruno scuro) **Colore umido:** 10YR 2/2 (bruno molto scuro). **Struttura:** grumosa grande, moderatamente sviluppata. **Consistenza:** poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** poco umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Fenditure o fessure:** assenti. **Radici:** scarse fini e scarse medie e grandi. **Attività biologica:** debole.

2Bwb1 70 – 82 cm

Limite inferiore: chiaro ondulato. **Colore secco:** 10YR 6/6 (bruno giallastro) **Colore umido:** 7.5YR 4/4 (bruno). **Struttura:** poliedrica angolare grande, tra moderatamente e fortemente sviluppata. **Consistenza:** moderatamente resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** poco umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Fenditure o fessure:** assenti. **Radici:** molto scarse fini e medie. **Attività biologica:** assente.

2Bwb2 82 – 110 cm

Limite inferiore: sconosciuto. **Colore secco:** 10YR 6/6 (bruno giallastro) **Colore umido:** 7.5YR 4/6 (bruno forte). **Struttura:** poliedrica angolare media, moderatamente sviluppata. **Consistenza:** moderatamente resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** poco umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Fenditure o fessure:** assenti. **Radici:** assenti. **Attività biologica:** assente.

P5 Monte Poro

Data: 3/3/2011

Tipo rilievo: Profilo da taglio a fronte strada

Rilevatore: Dr.ssa Simona Vingiani Dr. Moretti Pierpaolo

Comune e provincia: Spilinga (VV)

Località: Altopiano della Marfitana

Coordinate (WGS84): 38°36'40.75"N; 15°59'3.69"E

Quota: 565 m.s.l.

Pendenza: 2%

Esposizione: W

Morfologia: Altopiano

Substrato pedogenetico: Granito

Uso del Suolo: Seminativo

Vegetazione: Erba medica

Aspetti superficiali del suolo: -

Microrilievo: assente

Rocciosità: assente

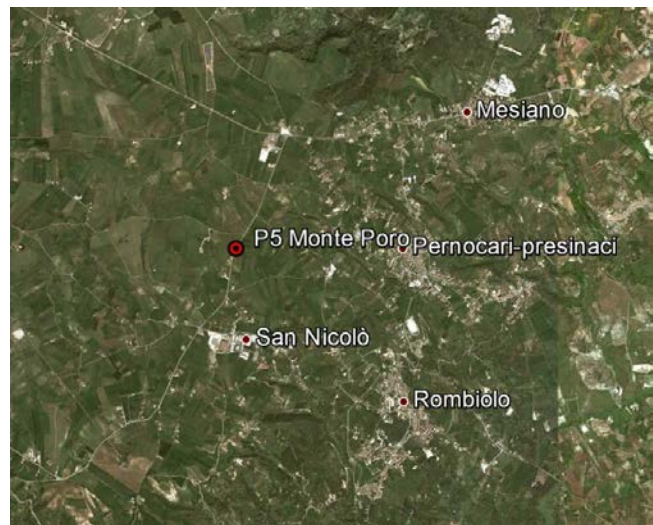
Pietrosità superficiale: assente

Fessure superficiali: assenti

Classe di drenaggio: ben drenato

Profondità della falda: non rilevata

Classificazione WRB 2006: Pachi-Silic Andosols





Ap 0 – 20 cm

Limite inferiore: abrupto lineare. **Colore secco:** 7.5YR 4/3 (bruno) **Colore umido:** 7.5YR 3/3 (bruno scuro). **Struttura:** poliedrica sub angolare media e grande moderatamente sviluppata. **Tessitura:** franco sabbioso. **Consistenza:** molto poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Fenditure o fessure:** assenti. **Radici:** abbondanti da molto fini a medie. **Attività biologica:** comune.

Bw1 20 – 60/70 cm

Limite inferiore: abrupto irregolare. **Colore secco:** 7.5YR 5/3 (bruno) **Colore umido:** 7.5YR 3/3 (bruno scuro). **Struttura:** poliedrica sub angolare media e grande moderatamente sviluppata. **Tessitura:** franco sabbioso. **Consistenza:** molto poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Fenditure o fessure:** assenti. **Radici:** comuni molto fini e medie. **Attività biologica:** scarsa.

Bw2 60/70 – 95 cm

Limite inferiore: chiaro lineare. **Colore secco:** 10YR 4/4 (bruno giallastro scuro) **Colore umido:** 7.5YR 3/3 (bruno scuro). **Struttura:** poliedrica sub angolare media, moderatamente sviluppata. **Tessitura:** franco sabbioso. **Consistenza:** poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Fenditure o fessure:** assenti. **Radici:** scarse molto fini e fini. **Attività biologica:** debole.

Bw3 95 – 115 cm

Limite inferiore: chiaro lineare. **Colore secco:** 10YR 4/4 (bruno scuro) **Colore umido:** 7.5YR 3/4 (bruno scuro). **Struttura:** poliedrica sub angolare media, moderatamente sviluppata. **Tessitura:** franco sabbioso. **Consistenza:** poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** poco umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Fenditure o fessure:** assenti. **Radici:** scarse fini. **Attività biologica:** assente.

Ab 115 – 140 cm

Limite inferiore: abrupto lineare. **Colore secco:** 10YR 3/3 (bruno scuro) **Colore umido:** 7.5YR 2.5/3 (bruno molto scuro). **Struttura:** poliedrica su angolare media, moderatamente sviluppata. **Tessitura:** franco sabbioso. **Consistenza:** poco resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Fenditure o fessure:** assenti. **Radici:** molto scarse fini. **Attività biologica:** assente.

2Bwb 140 – 160 cm

Limite inferiore: chiaro lineare. **Colore secco:** 10YR 5/4 (bruno giallastro) **Colore umido:** 7.5YR 4/4 (bruno scuro). **Struttura:** poliedrica sub angolare media e grande, moderatamente sviluppata. **Tessitura:** franco. **Consistenza:** resistente, non adesivo, non plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** assenti. **Radici:** assenti. **Attività biologica:** assente.

2Btb 160 – 180+ cm

Limite inferiore: sconosciuto. **Colore secco:** 7.5YR 5/4 (bruno) **Colore umido:** 7.5YR 4/3 (bruno). **Struttura:** poliedrica sub angolare media e grande, tendente alla prismatica media moderatamente sviluppata. **Tessitura:** franco argilloso. **Consistenza:** resistente, adesivo, plastico. **Umidità:** umido. **Contenuto in scheletro:** assente. **Concrezioni e noduli:** assenti. **Effervescenza HCl:** assente. **Pellicole:** (di argilla) comuni sulla faccia degli aggregati e nei pori. **Radici:** assenti. **Attività biologica:** assente.

Cap. 4: Conclusioni

E' noto che le proprietà chimiche e fisiche che rendono i suoli andici tra i più fertili del mondo e di grande importanza dal punto di vista ecologico, conferiscono anche un'elevata fragilità agli ecosistemi in cui essi sono presenti. Le caratteristiche di questi suoli possono essere rilevanti in termini di inquinamento, poiché è elevata la loro capacità di legare metalli in traccia (Tanneberg et al., 2001), così come in termini di processi franosi e di erosione superficiale, per le loro peculiari proprietà fisiche (elevata ritenzione idrica, bassa densità apparente, ecc.) (Basile et al., 2003; Terribile et al., 2007; Vingiani and Terribile, 2007) fortemente predisponenti suoli alla degradazione. Quindi, una gestione adeguata è normalmente richiesta nelle aree in cui sono presenti Andosuoli, al fine di massimizzare la loro produttività e minimizzarne il degrado. Andosuoli con diverso grado di sviluppo sono diffusi in Campania, soprattutto nelle aree interessate dal vulcanismo flegreo e vesuviano (CCIAA, 1999). Data la recente attività del complesso Somma-Vesuvio e dei Campi Flegrei, è frequente la presenza di Andosuoli giovani nelle aree agricole campane.

In letteratura, per i suoli vulcanici, è stato evidenziato il ruolo chiave dei minerali a basso grado di cristallinità, in particolare di alluminosilicati molto poco polimerizzati (ITM), nel controllo del sequestro del carbonio (Dahlgren et al., 1993; Nanzio et al. 1993, Basile-Doelsh et al., 2005 e 2007). Generalmente tali conoscenze riguardano ITM in Andosuoli con elevato grado di sviluppo (%Al₂O₃+Fe₂O₃ tra 4-8), mentre poco è noto riguardo ai processi di stabilizzazione in Andosuoli giovani e sulle proprietà della componente organica associata a questi minerali

Lo studio condotto in questa tesi di dottorato è stato finalizzato alla caratterizzazione delle componenti sia organiche che minerali, coinvolte nella formazione dei complessi organo-minerali responsabili della stabilizzazione della sostanza organica, in Andosuoli di una cronologia della pianura vulcanica vesuviana, a Palma Campania (NA). Data la natura poco ordinata e con bassa cristallinità degli ITM, è stata necessaria l'applicazione di molteplici tecniche analitiche (estrazioni selettive, spettroscopia FT-IR ed NMR) per la loro identificazione e caratterizzazione. L'approccio seguito per il frazionamento della SOM è stato quello densimetrico, poiché più adatto a lasciare inalterate le componenti poco cristalline e più delicate. E' stato necessario il perfezionamento del metodo di estrazione delle frazioni FPOM e OPOM in questi suoli dalle peculiari proprietà (proprietà andiche, WRB, 2006), mentre per l'estrazione della MOM è stato eseguito secondo (Basile-Doelsh,

2007). I risultati hanno mostrato che il valore più idoneo per l'estrazione dell'FPOM è 1.6 g/cm^3 , mentre l'intensità di sonicazione necessaria per l'estrazione dell'OPOM è 600 J/cm^3 . Il frazionamento dei suoli selezionati dal caso studio ha permesso un recupero medio di massa del suolo pari a circa il 94%, mentre il recupero del C varia dal 63 all'82%. Questa perdita si può spiegare con un'elevata solubilità della SO nel Na eteropolitungstato usato per le separazioni, oppure con la presenza di un'elevata frazione di SO solubile in questi suoli.

La massa della frazione leggera (FPOM e OPOM) è risultata inferiore all'1% della massa del suolo, con la restante parte concentrata in due *ranges* della frazione pesante (MOM), da 1.6 a 2.4 g/cm^3 (10-30%) e $> 2.4 \text{ g/cm}^3$ (70-90 %). Anche la quantità di carbonio presente nelle frazioni leggere rappresenta solo una frazione minima del C totale del suolo (dal 2 al 13%), poichè la restante parte, dal 98 al 75% circa, è concentrata nella MOM, confermando il noto ruolo della frazione minerale nella stabilizzazione della SOM. Inoltre, all'interno della MOM, è stato osservato che le quantità maggiori di C (dall'80 al 90%) sono concentrate nelle frazioni densitometriche comprese tra 1.6 e 2.4 g/cm^3 . L'utilizzo delle estrazioni selettive (ossalato d'ammonio acido e pirofosfato di sodio) ed il calcolo del contenuto di ITM (Parfitt & Wilson, 1985) nelle diverse frazioni ha evidenziato la maggiore concentrazione di queste componenti nelle frazioni da 1.6 a 2.3 g/cm^3 . Dal confronto, per ogni frazione estratta, tra contenuto percentuale di ITM e contenuto di C sono stati osservati andamenti molto simili tra ITM e C, con le quantità maggiori di C associate al maggiore contenuto percentuale di ITM, nelle frazioni con densità più basse. In queste ultime frazioni, i risultati delle analisi FT-IR ed NMR (^{29}Si e ^{27}Al) evidenziano che la componente minerale dominante è costituita da materiale allofanico, del tipo ricco in Si (Montarges et al., 2005), e che è presente vetro vulcanico, quest'ultimo soprattutto nel suolo più recente (attuale). Le allofani ricche in Si normalmente vengono descritte come poco diffuse (Parfitt, 1983; Parfitt & Henmi, 1982; Parfitt & Wilson, 1985), tuttavia in seguito ai risultati ottenuti si può ipotizzare che esse siano diffuse in Andosuoli giovani, come quelli campani. Secondo Wada & Wada (1977) la densità degli ITM varia intorno al valore di 2.6 g/cm^3 , pertanto, la loro presenza in densità molto basse (fino a 1.6 g/cm^3) contribuisce all'ipotesi che si trovino in forma di complessi organo-minerali. La caratterizzazione della fase organica effettuata con ^{13}C NMR mostra che all'aumentare della densità di estrazione si ha una diminuzione delle frazioni aromatiche ed un tendenziale aumento dei segnali riferiti a carboidrati e polisaccaridi. Il confronto tra i tre

suoli mostra che le frazioni aromatiche tendono ad aumentare con la profondità, quindi con l'età dei suoli, così come l'HB che mostra valori in aumento sempre con la profondità. Tali dati sembrano indicare la tendenza nel tempo all'accumulo nel suolo di SO chimicamente recalcitrante. Ciononostante, anche le frazioni lipidica e carboidratica costituiscono una frazione significativa delle SOM dei tre suoli analizzati, indicando il ruolo degli ITM nella formazione di complessi OM-ITM piuttosto stabili. Considerando che il loro contenuto si riduce con l'età dei suoli, se ipotizziamo che la SO apportata ai suoli sia stata dello stesso tipo, la preservazione in complessi di queste componenti "più degradabili" può essere ritenuta parziale.

In conclusione, nonostante la cronosequenza di Palma Campania sia costituita da Andosuoli giovani e poveri in sostanza organica, la cui fertilità è attribuibile per la maggior parte ad una elevata quantità di vetro vulcanico, sembra ora evidente che gli ITM, sebbene presenti in basse quantità, abbiano un ruolo importante nella stabilizzazione della SOM. Considerando il suolo come parte di un ecosistema, gli ITM, grazie alla capacità di interagire con la sostanza organica contribuiscono alla loro preservazione dalla degradazione, influenzando positivamente sulle caratteristiche fisiche e fisico-chimiche dei suoli.

Cap. 5: Bibliografia

- Albore Livadie C. 1981. Palma Campania (Napoli) – Resti di abitato dell'età del Bronzo Antico. *Atti Accad. Naz. Lincei, Not. Scavi Antich.* 8, 59–101.
- Albore Livadie C. 1999. L'eruzione vesuviana delle “Pomici di Avellino” e la facies di Palma Campania. *Atti del Seminario Internazionale di Ravello: Centro Europeo per i Beni Culturali, Ravello, 15–17 luglio 1994, Edipuglia, Bari.*
- Anbalagana G., Sankari G., Ponnusamy S., Thilak kumar R., Gunasekaran S. 2009. Investigation of silicate mineral sanidine by vibrational and NMR spectroscopic methods. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 404, pp404-409
- Baisden W.T., Amundson R., Cook A.C., Brenner D.L. 2002. Turnover and storage of C and N in five density fraction from California annual grassland surface soils. *Global biogeochemical cycles.* 16. 4: 1117
- Baldock J.A., Skjemstad J.O. 2000 Role of soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack. *Organic Geochemistry*, 31:697-710
- Barron P.F. , Wilson M.A., Campbell A.S., Frost R.L. 1982. Detection of imogolite in soils using solid state ^{29}Si NMR. *Nature*, 299 (5884), pp. 616–618
- Bascomb C.L., 1968. Distribution of pyrophosphate-extractable iron and organic carbon in soils of various groups. *J. Soil Sci.*, 19: 251-258
- Basile A., Mele G., Terribile F. 2003. Soil hydraulic behaviour of a selected benchmark soil involved in the landslide of Sarno 1998. *Geoderma*, 117 (3–4):331–346
- Basile-Doelsch I., Amundson R., Stone W.E.E., Borschneck D., Bottero J.Y., Moustier S., Masin F., Colin F., 2007. Mineral control of carbon pools in a volcanic soil horizon. *Geoderma* 137, 477–489.
- Basile-Doelsch I., Amundson R., Stone W.E.E., Masiello C.A., Bottero J.Y., Colin F., Masin F., Borschneck D., Meunier J.D., 2005. Mineralogical control of organic carbon dynamics in a volcanic ash soil on La Réunion. *European Journal of Soil Science*, 56, 689-703.
- Bayer C., Martin-Neto L., Mielniczuk J., Pillon C. N., Sangoi L. 2001 Changes in soil organic matter fractions under subtropical no-till cropping systems. *Soil Science Society of America Journal*, 65:1473-1478
- Blakemore L.C., Searle P.L. & Daly B.K., 1981. Soil Bureau analytical methods. A method for chemical analysis of soils. *NZ Soil Bureau Sci. Report 10A. DSIRO*
- Blume H.P. and Schwertmann. 1969. Genetic evaluation of profile distribution of aluminium, iron and manganese oxides. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 33: 438-444.
- Bottero J.Y., Axelos M., Tchoubar D., Cases J.M., Fripiat J.J., Fiessinger F. 1987. Mechanism of formation of aluminum trihydroxide from keggins Al_{13} polymers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 117, pp. 47–57
- Bruckert S., 1970. Influence des composés organique solubles sur la pédogenèse en milieu acide. Thesis, University of Nancy

- Brunner W., P. Blaser P., 1989. Mineralization of soil organic matter and added carbon substrates in two acidic soils with high non-exchangeable aluminium. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 152, 367-372.
- Cambardella C.A., Elliot E.T., 1993. Methods for physical separation and characterization of soil organic matter fractions. *Geoderma* 56, 449-457
- CCIAA. 1999. I suoli della provincia di napoli. Camera di Commercio Industria Artigianato e Agricoltura di Napoli
- Cerli C., Celi L., Johansson M.B., Kögel-Knabner I., Rosenqvist L., Zanini E. 2006 Soil organic matter changes in a spruce chronosequence on Swedish former agricultural soil I. Carbon and lignin dynamics. *Soil Science*, 171:837-849.
- Cerli C., Celi L., Kaiser K., Guggenberger G., Johansson M.B., Cignetti A., Zanini E. 2008 Changes in humic substances along an age sequence of Norway spruce stands planted on former agricultural land. *Organic Geochemistry*, 39:1269-1280.
- Cerli C., Celi L., Kalbitz K., Guggenberger G., Kaiser K., 2012. Separation of light and heavy organic matter fractions in soil — Testing for proper density cut-off and dispersion level. *Geoderma* 170: 403-460
- Certini G., Ugolini F.C., 2010. Le fasi del suolo. Lafase solida Cap2 in: Basi di pedologia. Il Sole 24 Ore Edagricole
- Chesworth W. 1992. In: *Weathering, Soils and Paleosols*. Martin I.P., Chesworth W. (Eds.), Elsevier, Amsterdam, New York
- Childs C.W., Matsue N. and Yoshinaga N., 1991. Ferrihydrite in volcanic ash soils of Japan. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 37: 299-311.
- Childs C.W., 1985. Towards understanding soil mineralogy. II. Notes on ferrihydrite. Laboratory Report CM7, Soil Bureau, Lower Hutt, New Zealand.
- Childs C.W., Palmer R.W.P. and Ross C.W., 1990. Thick iron oxide pans in soils of Taranaki, New Zealand. *Aust. J. Soil Res.*, 28: 245-257
- Christensen B.T. 1992. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates. S.-V.N.Y. Inc. (Ed.), *Advances in Soil Science*, pp. 1–90
- Christensen B.T. 1996 Carbon in primary and secondary organo-mineral complexes. M.R. Carter, B.A. Stewart (Eds.), *Structure and Organic Matter Storage in Agricultural Soils (Advances in Soil Science)* pp. 97–165
- Cradwick P.D.G., Farmer V.C., Russel J.D., Masson C.R., Wada K., Yoshinaga N., 1972. Imogolite, a hydrated aluminium silicate of tubular structure. *Nature Physical Science* 240, 187–189
- Dahlgren R.A. and Ugolini F.C., 1989a. Effects of tephra addition on soil processes in Spodosols in the Cascade Range, Washington, U.S.A. *Geoderma*, 45: 331-355.
- Dahlgren R.A. and Ugolini, F.C., 1989b. Aluminium fractionation of soil solutions from unperturbed and tephra-treated Spodosols, Cascade Range, Washington, U.S.A. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53: 559-566.

- Dahlgren R.A. and Ugolini F.C., 1989c. Formation and stability of imogolite in a tephritic Spodosol, Cascade Range, Washington, U.S.A. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 1897-1904
- Dahlgren R., Shoji S., Nanzyo M. 1993. Mineralogical characteristics of volcanic ash soils. In: Shoji, S., Nanzyo, M., Dahlgren, R. (Eds.), *Volcanic Ash Soils. Developments in Soil Science*. Elsevier, Amsterdam, pp. 101–143.
- Dell'Abate M. T., Benedetti A., Trinchera A., Dazzi C., 2002. Humic substances along the profile of two Typic Haploxerert. *Geoderma* 107: 281-296.
- Denaix L., Lamy I., Bottero J.Y. 1999. Structure and affinity towards Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} of synthetic colloidal amorphous aluminosilicates and their precursors. *Colloids and Surface, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 158; 315-325
- Dignac M. F., Bahri H., Rumpel C., Rasse D. P., Bardoux G., Balesdent J., Girardin C., Chenu C., Mariotti A. 2005 Carbon-13 natural abundance as a tool to study the dynamics of lignin monomers in soil an appraisal at the Closeaux experimental field (France). *Geoderma*, 128: 3-17
- Douchaufour P., 1984. *Edafología*, 2 Vol. Masson, Barcelona
- Dove M.T., 1997. The use of ^{29}Si MAS-NMR and Monte Carlo methods in the study of Al/Si ordering in silicates. *Geoderma*, 80: 353-368
- Egli M., Nater M., Mirabella A., Raimondi S., Plötze M., Alioth L. 2008 Clay minerals, oxyhydroxide formation, element leaching and humus development in volcanic soils. *Geoderma*, 143:101-114
- Eichner M.J. 1990. Nitrous oxide emissions from fertilized soils: summary of available data. *Journal of Environment Quartarley*. 19: 272-280.
- Encyclopaedia Britannica, 1990. Humus. In: *The New Encyclopaedia, Britannica, Micropaedia*, vol. 6., Encyclopaedia Britannica, Inc., p. 147
- European Commission. 2005. In: *Soil Atlas of Europe*. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- Eusterhues K., Rumpel C., Kleber M., Kögel-Knabner I. 2003 Stabilisation of soil organic matter by interactions with minerals as revealed by mineral dissolution and oxidative degradation. *Organic Geochemistry*, 34:1591-1600
- Eusterhues K., Rumpel C., Kögel-Knabner I. 2005 Stabilization of soil organic matter isolated via oxidative degradation . *Organic Geochemistry*, 36:1567-1575
- Farmer V.C., Fraser A.R., Tait J.M., 1977. Synthesis of imogolite: a tubular aluminium silicate polymer. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 462–463
- Farmer V.C., Fraser A.R., Tait J.M. 1979 Characterization of the chemical structures of natural and synthetic aluminosilicate gels and sols by infrared spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 43, pp. 1417 to 1420

- Favilli F., M. Egli, P. Cherubini, G. Sartori, W. Haeberli e E. Delbos (2008). Comparison of different methods of obtaining a resilient organic matter fraction in Alpine soils. *Geoderma* 145:355-369
- Felbeck Jr. G.T. 1965. Structural chemistry of soil humic substances. *Adv. Agron.* 17:327-368
- Fernandez I., Carrasco B., Cabaneiro A., 2012 Evolution of soil organic matter composition and edaphic carbon effluxes following oak forest clearing for pasture climate change implications. *European Journal of forest research*, 131:1681-1693
- Fyfe C. A., Gobbi G. C., Klinowski J., Thomas J. M., Ramdas S. 1982. Resolving cristallographically distinct sites in silicalite and ZSM-5 by solid state NMR. *Nature* 296, 530-536.
- Goebel M.O., Bachmann J., Woche S.K., Fischer W. R. 2005 Soil wettability, aggregate stability, and the decomposition of soil organic matter. *Geoderma*, 128: 80-93
- Golchin A., Oades J.M., Skjemstad J.O., Clarke P. 1994 Study of Free and Occluded Particulate Organic Matter in Soils by Solid state ^{13}C CP/MAS NMR Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy. *Australian Journal of Soil Research*, 32:285-309
- Gonzales-Perez J.A., Gonzalez-Vila F.J., Almendros G., Knicker H. , 2004 The effect of fire on soil organic matter—a review. *Environment International*, 30:855- 870.
- Guggenberger G., Kaiser K. 2003 Dissolved organic matter in soil: challenging the paradigm of sorptive preservation. *Geoderma*, 113-293-310
- Gustafsson J-P., Bhattacharya P., Karlton E. 1999. Mineralogy of poorly crystalline aluminium phases in the B horizon of Podzols in southern Sweden. *Applied Geochemistry* 14; 707-718
- Hanudin E., Matsue N., Henmi T., 2002. Reactions of some short-range ordered aluminosilicates with selected organic ligands. In: Violante A., Huang P.M., Bollag J.-M., Gianfreda L. (eds.), *Soil Mineral - Organic Matter – Microorganism Interactions and Ecosystem Health. Developments in Soil Science, Volume 28A*, Elsevier Science, Amsterdam, pp. 319-332.
- Hiradate S. 2004. Speciation of Aluminum in Soil Environments Application of NMR Technique. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 50 (3), 303-314
- Hiradate S. and Wada S.I. 2005. Weathering process of volcanic glass to allophane determined by ^{27}Al and ^{29}Si solid state NMR. *Clays and Clay Minerals*, 53 (4) pp. 401–408
- Hiradate S., Hirai H., Hashimoto H. 2006. Characterization of allophanic Andisols by solid-state ^{13}C , ^{27}Al , and ^{29}Si NMR and by C stable isotopic ratio, $\delta^{13}\text{C}$. *Geoderma* 136, pp 696-707
- Ildefonse Ph., Kirkpatrick R.J., Montez B., Calas G., Flank A.M., Lagarde P. 1994. ^{27}Al MAS NMR and aluminiumX-RAY absorption near EDGE structure study of imogolite and allophanes. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 42, No. 3, 276-287.

- Inoue K. and Higashi T. 1988. Al-and Fe-humus complexes in Andisols. In: D.I. Kinloch S., Shoji F.H., Beinroth and H. Eswaran (Editors), Proc. of the 9th Int. Soil Classification Workshop, Japan. 20 July to 1 August, 1987. Publ. by Jap. Committee for 9th Int. Soil Classification Workshop, for the Soil Management Support Services, Washington, D.C., U.S.A., pp. 81-96.
- IUSS Working Group WRB. 2006. World reference base for soil resources 2006. World Soil Resources Reports No. 103. FAO, Rome.
- Jastrow J.D., Amonette J.E., Bailey V.L. 2007 Mechanism controlling soil carbon turnover and their potential application for enhancing carbon sequestration. *Climatic Change*, 80:5-23
- Jimenez J.J., 2006 Lal R. Mechanisms of C sequestration in soils of Latin America . *Critical Reviews in Plant Sciences*, 25:337-365.
- John B., Yamashita T., Ludwig B., Flessa H. 2005 Storage of organic carbon in aggregate and density fractions of silty soils under different types of land use. *Geoderma*, 128: 63-79
- Kaiser K., Guggenberger G. 2007 Sorptive stabilization of organic matter by microporous goethite: sorption into small pores vs. surface complexation. *European Journal of Soil Science*, 58; 45-59
- Kaiser K., Eusterhues K., Rumpel C., Guggenberger G., Kfegler- Knabner I., 2002. Stabilisation of organic matter by soil minerals—investigations of density and particle-size fractions from two acid forest soils. *J Plant Nutr Soil Sci* 165,451- 459
- Kiem R., Kögel-Knabner I. 2002 Refractory organic carbon in particle-size fractions of arable soils II: organic carbon in relation to mineral surface area and iron oxides in fractions < 6 μ m. *Organic Geochemistry*, 33:1699-1713
- Kiem R., Kögel-Knabner I. 2003 Contribution of lignin and polysaccharides to the refractory carbon pool in C-depleted arable soils . *Soil Biology & Biochemistry*, 35:101-118
- Kirkpatrick R. J., Smith K. A., Schramm S., Turner G., Yang W.H. 1985. Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy of minerals: *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 13, 29--47.
- Kleber M., Mikutta R., Torn M.S., Jahn R. 2005 Poorly crystalline mineral phases protect organic matter in acid subsoil horizons. *European Journal of Soil Science*, 56:717-725
- Krull E.S., Baldock J.A., Skjemstad J.O. 2003 Importance of mechanisms and processes of the stabilisation of soil organic matter for modelling carbon turnover. *Functional Plant Biology*, 30:207-222.
- Lal R., Griffin M., Apt J., Lave L., Morgan M.G. 2004 Ecology-Managing Soil Carbon. *Science*, 304:393
- Lal R., Kimble J., Follett R. 1997. Land use and soil C pools in terrestrial ecosystems. In: Lal, R., Kimble, J. M., Follett, R. F., Stewart, B. A. (eds), *Management of Carbon Sequestration in Soil*. CRC Press, Boca Raton, Florida. Pp.1-10.
- Levard C., Doelsch E., Basile-Doelsch I., Abidin Z., Miche H., Masion A., Rose J., Borschneck D., Bottero J.Y. 2012. Structure and distribution of allophanes, imogolite and proto-imogolite in volcanic soils *Geoderma* 183–184: 100–108

- Lippma E., Magi M., Satnoson A., Engehardt G., Grimmer A.R. 1980. Structural studies of silicates by Solid-state High-Resolution ^{29}Si NMR. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102 (15), pp 4889–4893
- Lützw M.v., Kogel-Knabner I., Ekschmitt K., Flessac H., Guggenberger G., Matzner E., Marschner B. 2007. SOM fractionation methods: Relevance to functional pools and to stabilization mechanisms. *Soil Biology & Biochemistry* 39:2183–2207
- Lützw M.v., Kögel-Knabner I., Ekschmitt K., Matzner E., Guggenberger G., Marschner B., Flessa H. 2006. Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions a review *European Journal of Soil Science*, 57:426-445
- Magid J., Cadisch G., Giller K. E.. 2002 Short and medium plant litter decomposition an a tropical Ultisol elucidated by physical fractionation in a dual ^{13}C and ^{14}C isotope study. *Soil Biology & Biochemistry*, 34:1273-1281
- Manlay R.J., Feller C., Swift M.J. 2007 Historical evolution of soil organic matter concepts *Agriculture, Ecosystems and Environment* 119, 217–233 and their relationships with the fertility and sustainability of cropping systems
- McKeague J.A. and Day J.H. 1966. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.* 46:13-22.
- McKeague J.A. 1967. An evaluation of 0.1 M pyrophosphate and pyrophosphate-dithionite in comparison with oxalate as extractants of the accumulation products in podzols and some other soils. *Can. J. Soil Sci.* 47: 95-99.
- McKeague J.A., Brydon J.E. and Miles N.M., 1971. Differentiation of forms of extractable iron and aluminium in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 35: 33-38.
- Mehra O.P. and Jackson M.L., 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays & Clay Minerals* 7th Conf.: 317-327
- Meyer H., Kaiser C., Biasi C., Hämmerle R., Rusalimova O., Lashchinsky N., Baranyi C., Daims H., Barsukov P., Richter A. Soil carbon and nitrogen dynamics along a latitudinal transect in Western Siberia, Russia 2006. *Biogeochemistry*, 81:239-252.
- Mikutta R., Kaiser K., Dörr N., Vollmer A., Chadwick O.A., Chorover J., Kramer M.G., Guggenberger G. 2010. Mineralogical impact on organic nitrogen across a long-term soil chronosequence (0.3–4100kyr) *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 2142–2164
- Mikutta R., Kleber M., Jahn R. 2005 Poorly crystalline minerals protect organic carbon in clay subfractions from acid subsoil horizons. *Geoderma*, 128:106-115
- Mikutta R., Kleber M., Torn M.S., Jahn R. 2006 Stabilization of Soil Organic Matter Association with Minerals or Chemical Recalcitrance. *Biogeochemistry*, 77:25-56
- MIPAF – Ministero per le Politiche Agricole e Forestali – Osservatorio Nazionale Pedologico e per la Qualità del Suolo (2000) – Metodi di analisi chimica del suolo. A cura di P.Violante. In collaborazione con International Union of soil Sciences, Commissione

- Italiana della Scienza del Suolo (Commissione II – Chimica del Suolo) Ed.Franco Angeli.
- Mizota C. & van Reeuwijk L.P. 1989 - Clay mineralogy and chemistry of soils formed in volcanic material in diverse climatic regions. Soil Monograph 2, ISRIC, Wageningen, 185 pp
- Montarges-Pelletiera E., S. Bogenezza, M. Pelletiera, A. Razafitianamaharava, J. Ghanbajab, B. Lartiges, L. Michota, 2005 Synthetic allophane-like particles: textural properties
- Mortenson J.L., Anderson D.M., White J.L. 1965. Infrared spectrometry. In: Methods of Soil Analysis. Agronomy series No. 9., Am. Soc. Agron., Madison, WI, pp. 734-770
- Nagasawa K., 1978. Weathering of volcanic ash and other pyroclastic materials. In: T. Sudo and S. Shimoda (Editors), Clays and Clay Minerals of Japan. Elsevier, Amsterdam, pp. 105-125.
- Nanzyo, M., Dahlgren, R., Shoji, S., 1993. Chemical characteristics of volcanic ash soils. In: Shoji, S., Nanzyo, M., Dahlgren, R. (Eds.), Volcanic Ash Soils. Developments in Soil Science. Elsevier, Amsterdam, pp. 145–187.
- Ortiz I., Simon M., Dorronsoro C., Martin F., Garcia I. 2002 Soil evolution over the Quaternary period in a Mediterranean climate (SE Spain). Catena, 48:131-148
- Parfitt R.L. and Childs C.W., 1983. Comments on clay mineralogy of two Northland soils New Zealand. Soil Sci. Plant Nutr., 29: 555-559.
- Parfitt R.L. and Henmi T. 1982. Comparison of an oxalate extraction method and an infrared spectroscopic method for determining allophane in soil clays. Soil Sci. Plant Nutr. 28:183-190
- Parfitt R.L. and M. Saigusa, 1985. Allophane and humus-aluminium in Spodosols and Andepts formed from the same volcanic ash beds in New Zealand. Soil Sci. 139:149-155.
- Parfitt R.L., 1989 Kimble Conditions for formation of allophane in soils Soil Science Society of America Journal, 53, pp. 971–977
- Parfitt R.L., Childs C.W. and Eden D.N., 1988. Ferrihydrite and allophane in four Andepts from Hawaii and implications for their classification. Geoderma, 41: 223-241
- Parfitt R.L., Henmi T., 1980. Structure of some allophanes from New Zealand. Clays and Clay Minerals 28, 285–294.
- Parfitt, R.L. and Wilson, A.D., 1985. Estimation of allophane and halloysite in three sequences of volcanic soils, New Zealand. In: E. Fernandez Caldas and D.H. Yaalon (Editors), Volcanic Soils. Catena Suppl., 7: 1-8.
- Parfitt, R.L., 1990. Allophane in New Zealand-A review. Aust.J.Soil Res., 28: 343-360.
- Paul K.I., Polglase P.J., Nyakuengama J.G., Khanna P.K. 2002 Changes in Soil Carbon Following Afforestation. Forest Ecology & Management, 168:241-257.

- Percival, H.J., R.L. Parfitt, and N.A. Scott. 2000. Factors controlling soil carbon levels in New Zealand grasslands: is clay content important? *Soil Science Society of America Journal*, 64, 1623-1630.
- Plante A.F., Conant R.T., Paul E.A., Paustian K., Six J. 2006 Acid hydrolysis of easily dispersed and microaggregate-derived and silt- and clay-sized fractions to isolate biologically resistant soil organic matter. *European Journal of Soil Science*, 57:456-467
- Protocollo di Kyoto, 1997 <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>
- Rasmussen C., Torn M.S., Southard R.J. 2005. Mineral assemblage and aggregates control carbon dynamic in a California conifer forest. *Soil Science Society of America Journal*, 69, 1711-1721.
- Roscoe R., Buurmann P., Velthorst E.J., 2000. Disruption of soil aggregates by varied amounts of ultrasonic energy in fractionation of organic matter of a clay Latosol: carbon nitrogen and ^{13}C distribution in particle-size fractions. *Eur J Soil Sci* 51 445-454
- Rumpel C., Chaplot V., Chabbi A., Largeau C., Valentin C. 2008. Stabilisation of HF soluble and HCl resistant organic matter in sloping tropical soils under slash and burn agriculture *Geoderma*, 145:347-354.
- Russel J.D., Fraser A.R., 1994. Infrared methods in: *Clay Mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods*. Cap 2 pp 10-67
- Saggar S., Parshotam A., Sparling G.P., Feltham C.W., Hart P.B.S., 1996. ^{14}C -labelled ryegrass turnover and residence times in soils varying in clay content and mineralogy. *Soil Biology and Biochemistry*, 28, 1677-1686.
- Saigusa M., Shoji S. and Kato T., 1978. Origin and nature of halloysite in Ando soils from Towada tephra, Japan. *Geoderma*, 20: 115-129.
- Sanesi G. in: *Elementi di Pedologia*, 2000. Calderini Edagricole
- Schaetzl R.J., Anderson S. 2005. In: *Soils: Genesis and Geomorphology*. Schaetzl R.J., Anderson S. (Eds.), Cambridge University Press, Cambridge
- Schimel, D.S., Coleman, D.C., Horton, K.A., 1985. Soil organic matter dynamics in paired rangeland and cropland toposequences in North Dakota. *Geoderma*, 36, 201-214.
- Schlesinger, W.H., Palmer Winkler, J., Megonigal, J.P., 2000. Soils and the global carbon cycle. In: Wigley, T.M.L., Schimel, D.S. (Eds.), *The Carbon Cycle*. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 93–101.
- Schntzer M. and Khan S.U. 1972. *Humic substances in the environment*. Marcel Dekker, New York, NY
- Schöning I., Kögel-Knabner I. 2006 Chemical composition of young and old carbon pools throughout Cambisol and Luvisol profiles under forests. *Soil Biology & Biochemistry*, 38:2411-2424

- Schöning I., Morgenroth G., Kögel-Knabner I. 2005 ON-alkyl and alkyl C are stabilised in fine particle size fractions of forest soils . *Biogeochemistry*, 73: 475-497
- Schulten H.R., Leinweber P. 1999. Thermal stability and composition of mineral-bound organic matter in density fractions of soil. *European Journal of Soil Science*, 50 pp. 237–248
- Schwertmann U. 1985 The effect of pedogenic environment on iron oxide minerals. *Advances in Soil Science*, vol I, 171-200
- Schwertmann U., 1964. The differentiation of iron oxides in soil by extraction with ammonium oxalate solution. *Zeitschr. Pflanzenern. Düngung, Bodenk.* 105: 194-202.
- Sherrod L.A., Peterson G.A., Westfall D.G., Ahuja L.R. 2005 Soil Organic Carbon Pools After 12 Years in No-Till Dryland Agroecosystems . *Soil Science Society of America Journal*, 69:1600-1608
- Shoji S., Ito T., Saigusa M. and Yamada I., 1985. Properties of nonallophanic Andosols from Japan. *Soil Sci.*, 140: 264-277
- Shoji S., Nanzyo M., Dahlgren R.A. 1993. *Volcanic Ash Soils*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam 288 pp.
- Shoji S., Fujiwara Y., 1984. Active aluminium and iron in the humus horizons of Andosols from northeastern Japan: their forms, properties, and significance in clay weathering. *Soil Science*, 137, 216-226.
- Shoji S., Nanzyo M., Dahlgren R.A., 1993. *Volcanic Ash Soils – Genesis, Properties and Utilization*. Elsevier, Amsterdam.
- Siregar A., Kleber M., Mikutta R., Jahn R., 2005. Effect of sodium hypochlorite oxidation on soils containing poorly crystalline mineral phases. *Eur J Soil Sci* 56 481-490
- Sollins P., Homann P., Caldwell B.A. 1996 Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. *Geoderma*, 74:65-105
- Spark K.M., Wells J.D., Johnson B.B. 1997 Characteristics of the sorption of humic acid by soil minerals. *Australian Journal of Soil Research*, 35:103-112
- Sposito, G., Skipper, N.T., Sutton, R., Park, S.-H., Soper, A.K., Greathouse, J.A., 1999. Surface geochemistry of the clay minerals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 96, 3358–3364.
- Stevenson F.J. 1994. In: *Humus chemistry: genesis, composition and reactios*. 2nd edition. Wiley-Interscience, New York
- Swanston C.W., Torn M.S., Hanson P.J., Southon J.R., Garten C.T., Hanlon E.M., Ganio L. 2005. Initial characterization of processes of soil carbon stabilization using forest stand-level radiocarbon enrichment. *Geoderma*, 128 (1–2) pp. 52–62
- Tanneberg H., Jahn R., Meijer E.L., Kleber M., 2001. Sorption (kinetic and capacity) and desorption of trace elements in volcanic solis of Italy and the Azores. In: *COST Action 622, Soil Resources of European Volcanic*. Portugal. 3–7 October. 58–

59. Systems. Volcanic Soils: Properties, Processes and Land Use – International Workshop – Abstracts. Ponta Delgada (S. Miguel)-Azores,
- Takahashi T., Dahlgren R. and van Susteren . 1993. Clay mineralogy and chemistry of soils formed in volcanic materials in the xeric moisture regime of northern California. *Geoderma* 59:131-150.
- Terribile, F., Basile, A., De Mascellis, R., Iamarino, M., Magliulo, P., Pepe, S., Vingiani, S. 2007. Landslide processes and Andosols: the case study of the Campania region. In *Soils of Volcanic Regions of Europe* (Eds Arnalds, Oskarsson; Bartoli, Stoops, Buurman). Springer Verlag Berlin Heidelberg, 545- 563
- Thaër A. 1809. *Grundsätze der Rationellen Landwirtschaft* (1809–1812). Realschulbuch Ed, Berlin
- Theng B. K. G., Russel M., Churchman G. J. and Parfitt R. L. 1982. Surface properties of allophane, halloysite and imogolite. *Clays and Clay Minerals*. 30 pp 143-149
- Theng B.K.G., Tate K.R., Becker-Heidmann P., 1992. Towards establishing the age location and identity of the inert soil organic matter of a Spodosol. *Z Pflanzenern7hr Bodenk* 155 181- 184
- Ugolini, F.C., Dahlgren, R.A., 2003. Soil development in volcanic ash. *Global Environmental Research*, 6, 69-81.
- USDA, 1993. Soil Survey Division Staff. Cap 3 in: *Soil Survey Manual*
- USDA, 2004. Soil Survey Laboratory Methods Manual. Particle size analysis. *Soil Survey Investigations Report*. No 42. Version 4.0. p. 610
- USDA. 2010. *Keys to Soil Taxonomy*, 11th ed. Soil Survey Staff USDA-Natural Resources Conservation Service, Washington, DC.
- Vingiani S., Terribile F. 2006. Properties, geography, classification and management of Volcanic Ash Soils: an overview. *Acta Vulcanologica*, 18:113-131.
- Vingiani S., Terribile F. 2007. Soils of the detachment crowns of Ischia landslides. *Italian Journal of Engineering Geology*, vol.2, pp. 51-63
- Violante P. 2002. Le proprietà chimico fisiche del suolo Cap10 in: *Chimica del uolo e della nutrizione delle piante*. Il Sole 24 Ore Edagricole
- Wada S.I., Wada K., 1977. Density and structure of allophane. *Clay Minerals* 12, 289–298.
- Wada K. 1977. Allophane and imogolite. In: J.B. Dixon and S.B. Weed (eds.) *Minerals soil environments*: 603-638. Soil Sci. Soc. Amer., Madison, USA.
- Wada K. 1995. Structure and formation of non-and para-crystalline aluminosilicate clay minerals: a review. G.J. Churchman, R.W. Fitzpatrick, R.A. Eggleton (Eds.), *Clay Controlling the Environment*, CSIRO Publishing, Melbourne, pp. 443–448
- Wada K. and Higashi T., 1976. The categories of aluminium- and iron-humus complexes in Ando soils determined by selective dissolution. *J. Soil Sci.*, 27: 357-368.

- Wada K., 1989. Allophane and Imogolite. Ch. 21, p.1051-1087. In: J.B. Dixon and S.B. Weed (ed.), *Minerals in Soil Environments*, 2nd Edition
- Wada S. I. and Mizota C., 1982. Iron-rich halloysite (10A) with crumpled lamellar morphology from Hokkaido, Japan. *Clays Clay Miner.*, 30: 315-317.
- Wada S.I., Wada K., 1977. Density and structure of allophane. *Clay Minerals* 12, 289–298.
- Waksman S.A., 1938. *Humus. Origin, Chemical Composition and Importance in Nature*, 2nd ed. The Williams and Wilkins Company, Baltimore, London, revised.
- Wattel-Koekkoek EJW, van Genuchten PPL, Buurman P, van Lagen B, 2001. Amount and composition of clay-associated soil organic matter in a range of kaolinitic and smectitic soils. *Geoderma* 99 pp 27-49
- Wiseman C.L.S., Püttmann W., 2006. Interactions between mineral phases in the preservation of soil organic matter. *Geoderma*, 134, 109-118.
- Yoshinaga N. & Aomine S., 1962. Allophane in some andosols. *Soil Science and Plant Nutrition*, 8, 6-13
- Yoshinaga N., 1986. Mineralogical characteristics. II. Clay minerals. In: K. Wada (Editor), *Ando Soils in Japan*, Kyushu University Press, Fukuoka, Japan, pp. 41-56.
- Zehetner F., Miller W.P., West L.T. 2003. Pedogenesis of volcanic ash soils in Andean Ecuador. *Soil Science Society of America Journal*, 67, 1797-1809.